

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 1

ЯНВАРЬ — 1970 г.

ТОМ XXXIX

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 546.18

ФТОРИДЫ ФОСФОРА

Г. И. Дрозд

Обзор написан по материалам работ последних 3—4 лет и посвящен успехам химии соединений, содержащих связи Р—F. Изложены пути синтеза ряда новых и некоторых известных ранее фосфорфторсодержащих продуктов, их химические свойства и результаты исследования структуры с использованием оптической и ЯМР-спектроскопии и электронографии. В обзоре отражены последние исследования в области стереохимии фторидов пятивалентного фосфора, а также широко изучаемые в последние годы вопросы комплексообразующей способности фторидов Р^{III} и РV. Достижения химии фторидов фосфора способствуют решению таких важных и до сих пор проблематичных задач, как степень гибридизации и характер связи Р — заместитель в соединениях пятивалентного фосфора, механизм химических реакций с участием соединений фосфора различной координации, возможность и характер взаимовлияния заместителей и т. д.

Библиография — 188 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	3
II. Способы получения и химические свойства	4
III. Физико-химические исследования	25

I. ВВЕДЕНИЕ

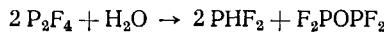
В 1965 г. в серии «Advances in Fluorine Chemistry» вышла обзорная работа Шмутцлера¹, излагающая основные итоги исследований в области фторидов фосфора различной координации, выполненных со времени открытия Муассаном РF₃ по 1964 г. включительно. Настоящий обзор написан по материалам работ 1965—1968 г. и отражает как возросшую интенсивность исследований в рассматриваемой области, так и перемещение центра внимания от фторидов четырехкоординационного фосфора (Р^{IV}) к соединениям, в которых фосфор имеет координационное число три (Р^{III}) или пять (РV). Последнее обстоятельство непосредственным образом связано с возможностью широкого привлечения современных физико-химических методов для идентификации и исследования структуры соединений. Это дало наиболее существенные результаты при изучении стереохимии молекул РF₅, СН₃РF₄, и (СН₃)₂РF₃, для которых с достаточной строгостью подтверждена предполагавшаяся ранее конфигурация тригональной бипирамиды.

II. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

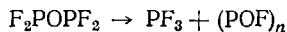
1. Фториды трехкоординационного фосфора

Трифторид фосфора, смешанные галогениды и фторпсевдогалогениды Р^{III}. Для получения РF₃ недавно предложено использовать обменную реакцию между галогенидами РHal₃(Hal=Cl, Br) и солями кремнийфтористоводородной кислоты², которые значительно более доступны, чем обычно используемые фториды мышьяка, сурьмы, свинца или кальция¹.

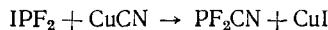
Однако большее внимание исследователей в рассматриваемый период привлекал не РF₃, а его ближайшие производные XPF₂(X=I, Br, Cl, CN, NCO, NCS), открывающие возможности для получения новых интересных соединений. В частности, сразу же после сообщения Кавелла³ о синтезе IPF₂ взаимодействием диметиламида дифторфосфористой кислоты с НI, появились публикации⁴⁻⁶, подтверждающие полученные им результаты и развивающие химию дифториодида фосфора. Реакцией последнего со ртутью получен неизвестный ранее тетрафтордифосфин⁶, попытки получения которого, исходя из P₂Cl₄ или P₂I₄, оказались безуспешными⁷. Получение P₂F₄ осуществляли в вакууме (остаточное давление ~50 мм рт. ст.), так как при более высоком давлении исходный IPF₂ диспропорционирует, давая PF₃ и PI₃. Анализ масс-спектра тетрафтордифосфина привел авторов к заключению⁶, что продукт содержит в качестве примеси F₂POP₂, который мог образоваться в результате гидролиза тетрафтордифосфина:



Как целевой продукт, тетрафторангидрид пирофосфористой кислоты был получен взаимодействием IPF₂ с закисью меди^{6,8}. Соединение неустойчиво, и при комнатной температуре медленно разлагается в соответствии с уравнением:

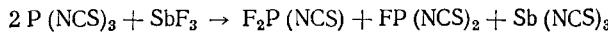


Реакция IPF₂ с цианидом меди приводит к образованию PF₂CN⁶:



Дифторцианид фосфора устойчив лишь при минусовых температурах; выше -20° он испытывает, по-видимому, обменные взаимодействия, приводящие к образованию более устойчивых PF₃ и Р(CN)₃.

Неизвестный ранее фтордизотиоцианат фосфора, наряду с дифторидом F₂P(NCS), был получен обменной реакцией между Р(NCS)₃ и трифторидом сурьмы⁹:



Довольно существенное различие в температурах кипения дифторизотиоцианата фосфора, приведенных в работах^{9,10}, свидетельствует о том, что ранее¹⁰ был исследован не F₂P(NCS), а фторид фосфора более высокой координации [вероятнее всего SPF₂(NCS)].

Интересную особенность обнаруживают фториды типа XPF₂(X=Br, I, H) в реакции с гексафторацетоном. В отличие от большинства других производных Р^{III}, образующих в реакции с гексафторацетоном аддукты 1:2, в которых фосфор имеет координационное число пять, названные фториды дают с гексафторацетоном аддукты 1:1, отвечающие структуре эфиров дифторфосфористой кислоты типа (CF₃)₂·CX(OPF₂)¹¹. Совсем недавно Лустиг¹² реакцией РF₂Br с гексафтор-

ацетоном в присутствии цианистого натрия получил $(CF_3)_2C(CN)OPF_2$. Первоначально здесь образуется $(CF_3)_2C(CN)O^-Na^+$, который и реагирует дальше с PF_2Br , давая рассматриваемый конечный продукт.

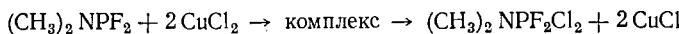
Амиды и эфиры фторфосфористых кислот. Синтетические работы в этой области отличаются более широким изучением химических свойств производных фторфосфористых кислот, которые ранее почти не были исследованы.

Интересный результат дает реакция эфиров и амидов дифторфосфористой кислоты с первичными аминами: в обоих случаях одними из основных продуктов реакции являются гидриды $P^{VI}H$ ^{13, 14}



В то же время, спектры ЯМР ^{31}P свидетельствуют о том, что не образуется каких-либо производных P^V в реакции амидов R_2NPF_2 и эфиров $ROPF_2$ или $(RO)_2PF$ со спиртами. Лишь после продолжительного нагревания спирта и диэфира фторфосфористой кислоты в спектрах появляются сигналы от $(RO)_2POH$. Амиды дифторфосфористой кислоты легко реагируют со спиртами уже при комнатной температуре, образуя ряд производных P^{III} , из числа которых спектрами ЯМР ^{31}P и ^{19}F были идентифицированы диэфиры фторфосфористой кислоты. Когда же фториды $ROPF_2$ обрабатываются вторичными аминами, то в результате образуются минимум три продукта: амид R_2NPF_2 , амидо-эфир $R_2N(RO)PF$ и диэфир $(RO)_2PF$. Есть основание считать, что и в этой реакции первоначально образуются гидриды $RO(R_2N)PHF_2$, которые при повышенных температурах могут распадаться, давая R_2NPF_2 и $R_2N(RO)PF$, тогда как образование диэфиров $(RO)_2PF$ может быть следствием дальнейших превращений амидоэфиров $R_2N(RO)PF$ в многокомпонентной реакционной смеси. Более высокая устойчивость гидридов с NHR -группой, возможно, является следствием внутримолекулярной водородной связи^{13, 14}.

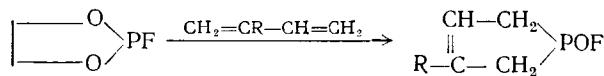
Присоединение хлора к амидам дифторфосфористой кислоты впервые было отмечено Ивановой¹⁵. Позднее^{13, 16, 17} было установлено, что хлор и бром образуют с амидами дифторфосфористой кислоты жидкые и в ряде случаев перегоняющиеся в вакууме аддукты 1:1, спектральные характеристики которых указывают на их принадлежность к производным P^V . Диметиламинодифтордихлорфосфоран, кроме того, был получен взаимодействием соответствующего амида дифторфосфористой кислоты с дихлоридом меди¹⁶:



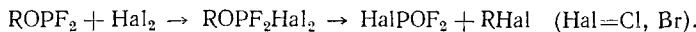
Образование аддуктов 1:1 было констатировано также в реакции диамидов $(R_2N)_2PF$ и амидов $R(R_2N)PF$ с галогенами, однако здесь образуются, по-видимому, ионные, а не пятиковалентные структуры^{13, 17}. Очевидно, аддукты 1:1 образуются и на начальной стадии взаимодействия фторидов P^{III} с бромцианом^{13, 18}.

При температуре до $50 \div 60^\circ$ амиды и эфиры фторфосфористых кислот не вступают во взаимодействие с простыми кетонами. В то же время, амиды $(R_2N)PF_2$ и диэфиры $(RO)_2PF$ экзотермически реагируют с гексафторацетоном с образованием аддуктов 1:2, содержащих пятикоординационный атом фосфора в молекуле. В тех же условиях эфиры дифторфосфористой кислоты с гексафторацетоном не реагируют¹⁹. Как уже отмечалось, фториды типа XPF_2 ($X=I, Br, H$) образуют с гексафторацетоном аддукты 1:1, которым приписано строение эфиров дифторфосфористой кислоты¹¹.

При конденсации циклических эфиров фторфосфористой кислоты с диеновыми углеводородами были выделены соединения четырехкоординационного фосфора²⁰, которые скорее всего являются продуктами распада образующихся первоначально фторфосфоленов РV.

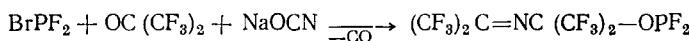


Первоначальная попытка выделения дигалогендифторфосфоранов типа ROPF₂X₂ (X=Cl, Br) не увенчалась успехом²¹ и вместо них в реакции эфиров дифторфосфористой кислоты с галогенами были выделены галогенфториды XPOF₂, которые, как это было доказано в дальнейшем¹³, являются продуктами перегруппировки названных дигалогендифторфосфоранов (РV):

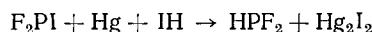


Более высокой устойчивостью отличаются продукты присоединения галоидов к эфирам фторфосфористых кислот, содержащих группировки AgO или атом фосфора в фосфолановом пятивалентном цикле.

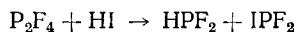
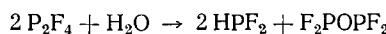
Из числа работ, посвященных синтезу самих амидов и эфиров фторфосфористых кислот, прежде всего, следует отметить разработку способа получения неизвестных ранее амидов RN(PF₂)₂, которые были получены с хорошим выходом реакцией их хлорсодержащих аналогов с SbF₃²². Такого же типа реакция была использована для синтеза ряда новых диалкиламидов дифторфосфористой кислоты¹⁵ и циклических эфиров фторфосфористой кислоты²⁰. Неизвестный ранее эфир дифторфосфористой кислоты получен недавно Лустигом¹² по реакции



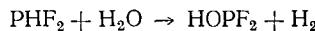
Дифторфосфины RPF₂(R=H, Alk, Ar) и диалкилдифторфосфины. В 1965 г. Рудольф и Перри описали синтез первого члена ряда дифторфосфинов HPF₂ взаимодействием дифториодида фосфора с HI в присутствии ртути²³:



Позднее⁶ эти же авторы отметили, что HPF₂ образуется в результате взаимодействия тетрафтордифосфина с водой или иодистым водородом:



Химические свойства дифторфосфина изучены пока недостаточно, однако имеющийся материал указывает на их необычность, обусловленную достаточно высокой лабильностью связи P—H, о чем свидетельствует как рассмотренная выше реакция PHF₂ с гексафторацетоном¹¹, так и его гидролиз, сопровождающийся выделением водорода²³:



Выход водорода в этой реакции не достигает количественного, что, по мнению авторов²³, является следствием побочных процессов, сопровождающихся разрывом связей P—F.

Дифторфосфин проявляет более выраженные основные свойства, чем PH₃ и PF₃ по отношению к BH₃. Его аддукт F₂PH·BH₃ (т. кип. 6,2°) устойчив к разложению до 25° при давлении ~1 atm²⁴. В сравнимых условиях F₃P·BH₃ и H₃P·BH₃ будут диссоциировать на исходные компоненты.

Первые представители класса алкил(арил)дифторфосфинов описаны в 1959 г. Кулакова и сотр.²⁵ Однако, вследствие допущенной в этой работе опечатки [для $C_6H_5PF_2$ была указана т. кип. 74—70°, тогда как в действительности она равна 74° (70 мм)], возможность получения алкил(арил)дифторфосфинов в результате взаимодействия их хлорсодержащих аналогов с SbF_3 подвергалась сомнению. Более детальное исследование реакции алкил(арил)дихлорфосфинов с SbF_3 показало, что при определенных условиях она с успехом может быть использована для синтеза дифторфосфинов. В частности, газообразные метил- и этилдифторфосфины с выходом 80—85% образуются в реакции их хлорсодержащих аналогов с комплексом $SbF_3 \cdot 2NC_5H_5$ ^{26, 27}, а высококипящие дифторфосфины могут быть получены с выходом 40—60% в результате обменного взаимодействия соответствующих дихлорфосфинов с SbF_3 в среде диалкиламилина в вакууме^{26, 27}.

Фторфосфины CH_3PF_2 ²⁹ и $(CH_3)_2PF$ ³⁰ были синтезированы обменной реакцией их хлорсодержащих аналогов с высокоактивным KF в вакууме, а NaF в среде тетраметиленсульфона (TMC) был с успехом использован для синтеза $C_6H_5PF_2$ ³¹.

Фторфосфины могут быть также получены в результате отрыва фтористого водорода от гидридов $RPHF_3$ ^{26, 32} и R_2PHF_2 ³³. Лучшие результаты здесь дает нагревание арилтрифтормоногидридов фосфора с фтористым калием^{26, 32}, тогда как алкилдифторфосфины этим способом получить не удалось²⁶. Отщепление фтористого водорода от алкилтрифтормоногидридов фосфора и гидридов R_2PHF_2 может быть достигнуто с помощью третичных аминов^{26, 33}, однако выходы конечных соединений невелики, так как реакция сопровождается побочными процессами.

Давая оценку существующим способам синтеза фторфосфинов, следует отметить, что для получения газообразных соединений целесообразно использовать реакцию хлорфосфинов с комплексом $SbF_3 \cdot 2NC_5H_5$, простую в аппаратурном оформлении и обеспечивающую высокий выход конечных продуктов, тогда как для синтеза высококипящих фторфосфинов более удобно использовать реакцию хлорфосфинов с NaF в среде TMC, так как в этом случае получаются наиболее чистые фторфосфины.

Именно при изучении химических свойств алкилдифторфосфинов было обнаружено, что фториды трехкоординационного фосфора в результате взаимодействия с реагентами типа $H-X$ ($X=NHR$, OR , F , Cl) могут образовывать гидриды с пятоеординационным атомом фосфора в молекуле^{27, 30, 34—42}. В зависимости от строения радикала X , образующиеся гидриды $RPHF_2X$ обладают весьма различной термической устойчивостью. В частности, гидриды $RPHF_2(NHP)$ ^{37, 38}, $RPHF_2(OR)$ ^{34—36} и $RPHF_3$ ^{39, 40} в ряде случаев могут быть перегнаны даже при атмосферном давлении, тогда как гидриды с $X=NR_2$, Cl ⁴² обладают гораздо более низкой термической устойчивостью. Спектрами ЯМР-³¹P не удалось зафиксировать образование гидрида $CH_3PHF_2(SC_2H_5)$ в смеси $CH_3PF_2 + HSC_2H_5$ в интервале температур от —30 до +20°⁴¹.

Как алкил-, так и арилдифторфосфины присоединяют Cl или Br с образованием крайне неустойчивых даже при минусовых температурах, склонных к межмолекулярному обмену лигандами алкил(арил)дигалогенидифторфосфоранов RPF_2Hal_2 ¹³. По мере повышения температуры обменные процессы усиливаются и в результате из реакционной массы удается выделить алкил(арил)тетрафторфосфораны и кристаллические продукты, близкие по составу алкил(арил)тригалогенфторфосфоранам^{13, 17}.

Амиды, O- и S-алкиловые эфиры алкил(арил)фторфосфонистых кислот. Соединения этого типа описаны совсем недавно и их химические свойства изучены еще недостаточно. Наиболее подробно исследованы амиды алкил(арил)фторфосфонистых кислот, в несколько меньшей степени O-алкиловые эфиры алкилфторфосфонистых кислот и наименее изучены S-алкильные аналоги последних.

Выше отмечалось, что алкилдифторфосфины при низких температурах образуют со вторичными аминами гидриды $RPHF_2(NR_2)$ ⁴², которые в избытке амина при повышении температуры до 50—60° отщепляют HF и образуют N,N-диалкиламиды алкилфторфосфонистых кислот с выходом 40—60%. Эти же соединения могут быть получены обработкой амидов $RPCl(NR_2)$ ^{38, 43} трех-либо пятифтористой сурьмой в среде инертного растворителя (эфир, бензол), однако более удовлетворительные результаты были получены, когда это обменное взаимодействие осуществляли в среде диалкиламина с отгоном образующихся фосфорфторсодержащих продуктов в вакууме³⁸. Продолжительное нагревание гидридов $RPHF_2(NHR)$ с трибутиламином дает возможность с выходом 10—15% получитьmonoалкиламиды алкилфторфосфонистых кислот⁴⁴. Описан также единичный пример синтеза N,N-дибутиламида метилфторфосфонистой кислоты исходя из метилхлорфторфосфина и дибутиламина³⁸. Большинство вышерассмотренных реакций пригодны и для синтеза амидов арилфторфосфонистых кислот. Было, однако, отмечено²⁸, что хотя продукты взаимодействия арилдифторфосфинов со вторичными и даже первичными аминами содержат в спектрах ЯМР-³¹P сигналы от амидов арилфторфосфонистых кислот, перегонкой в вакууме удается выделить лишь их аддукты со фтористым водородом (строение последних не исследовалось).

Амиды алкил(арил)фторфосфонистых кислот представляют собой относительно устойчивые соединения. В течение нескольких месяцев они сохраняются в запаянных ампулах без каких-либо признаков изменения структуры. На воздухе вещества медленно окисляются, образуя соответствующие амиды алкил(арил)фторфосфоновых кислот. При продолжительном нагревании с трехфтористой сурьмой они окисляются до амино-алкил(арил)трифторфосфоранов³⁸. Подобно амидам фторфосфористых кислот, они образуют с хлором или бромом жидкые аддукты 1:1, которые в результате межмолекулярного обмена лигандами дают трифторфосфораны $RPF_3(NR_2)$, а в результате гидролиза образуют амиды $RPOF(NR_2)$ ^{17, 45}. Под действием хлористого водорода в амидах алкил(арил)фторфосфонистых кислот происходит разрыв связи P—N с образованием алкил(арил)хлорфторфосфинов^{27, 38, 46}. С α-дикетонами амиды алкилфторфосфонистых кислот образуют продукты 1:1, которым на основании спектральных исследований приписана структура диоксифосфоленов, содержащих пятикоординационный атом фосфора в молекуле.⁴⁷

О-Алкиловые (ариловые) эфиры алкилфторфосфонистых кислот впервые описаны в 1968 г.^{35, 41}. Их можно получить: 1) обработкой аммиаком или третичными аминами гидридов $RPHF_2(OR)$ ^{35, 41}, 2) реакцией алкилдифторфосфинов с алкоголятами натрия⁴⁸, либо 3) обменным взаимодействием между эфирами алкилхлорфосфонистых кислот и SbF_3 ⁴⁸. Выходы во всех случаях не велики, так как реакции сопровождаются побочными процессами. Наиболее чистые продукты образуются в результате взаимодействия дифторфосфинов с алкоголятами натрия⁴⁸.

Эфиры алкилфторфосфонистых кислот сравнительно легко окисляются кислородом и присоединяют серу, образуя соответствующие фторфосфнаты⁴⁸. Под действием галоидных алкилов⁴⁹ или галоидов⁵⁰ они

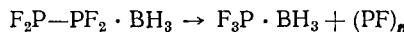
испытывают перегруппировку типа Михаэлиса — Арбузова, образуя соответственно фторангидриды диалкилфосфиновых кислот или галоид-фторангидриды алкилфосфоновых кислот. Подобно другим соединениям с трехкоординационным атомом фосфора эфиры алкилфторфосфонистых кислот реагируют с трифторметилазидом, образуя фосфазосоединения $R(RO)PF$ ($=NCF_3$)⁵¹.

Единственный пока представитель класса S-алкиловых эфиров алкилфторфосфонистых кислот получен реакцией метилдифторфосфина с бутилмеркаптаном в присутствии триэтиламина⁵².

Комплексные соединения, содержащие фториды трехкоординационного фосфора в качестве лигандов. За последние годы в связи с общим развитием химии комплексных соединений обширные исследования были выполнены и в ряду комплексов, содержащих фториды трехкоординационного фосфора в качестве лигандов. Способы получения, химические и физические свойства, структура и результаты спектральных исследований, а также теоретические аспекты проблемы комплексов переходный металл — PF_3 (лиганд) рассмотрены в обзоре Крука⁵³, использующем материалы исследований, опубликованных по 1967 г. включительно. В обзоре Шмутцлера¹ обсуждаются те же аспекты химии комплексных соединений, содержащих, наряду с PF_3 , и другие фосфорсодержащие лиганды. Читателю, желающему в полном объеме ознакомиться с результатами исследования комплексных соединений рассматриваемого типа, мы рекомендуем, прежде всего, эти две обзорные работы^{1, 53}, а не вошедший в них незначительный по объему материал будет изложен ниже.

Для оценки электронодонорной способности дифторфосфина Рудольф и Перри²⁴ изучали реакцию этого соединения с дибораном, приводящую к образованию комплекса $H_2PF_2 \cdot BH_3$, устойчивого к разложению до 25° . Этот же комплекс может быть получен замещением фосфорсодержащего лиганда в комплексах $F_3P \cdot BH_3$ и $H_3P \cdot BH_3$ на PF_2 . Замещение PF_3 -лиганда происходит уже при $-78 \div -45^\circ$, тогда как для замещения PH_3 -лиганда требуется значительно более жесткие условия. Эти данные позволили авторам работы²⁴ заключить, что PF_2 по отношению к кислоте Льюиса BH_3 более основен, чем PF_3 и PH_3 . Для объяснения этого факта было высказано предположение о наличии в дифторфосфине внутримолекулярной водородной связи (FHF -взаимодействие).

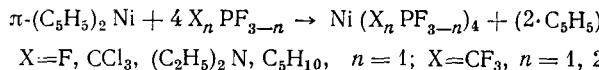
Тетрафтордиfosфин при 25° вступает во взаимодействие с дибораном с образованием комплекса $P_2F_4 \cdot BH_3$. Последний при комнатной температуре медленно разлагается в соответствии с уравнением⁵⁴:



Недавно Диверу и Риттеру⁵⁵ удалось получить сравнительно устойчивый комплекс состава $B_2H_4(PF_3)_2$ реакцией B_3H_7 с PF_3 . Взаимодействие осуществляли при -15° под давлением (35 атм) в среде диметилового эфира. Первоначально образующийся аддукт $B_3H_7 \cdot O(CH_3)_2$ под действием PF_3 давал затем диборан (4)-бис(трифторметилазид). Гидрированием последнего получен $BH_3 \cdot PF_3$.

Комплексы фторидов трехкоординационного фосфора с нульвалентным никелем NiL_4 обычно получают реакцией соответствующего фторида фосфора с тетракарбонилом никеля^{1, 53, 56}. Недостатком этого метода получения комплексов NiL_4 является необходимость их выделения из смеси продуктов всех степеней замещения, что в ряде случаев оказывается затруднительным. Более удобный, с этой точки зрения, метод предложен Никсоном, получившим ряд комплексов NiL_4 реакцией π -бис-цик-

лопентадиенилникеля с фторидами трехкоординационного фосфора⁵⁷.



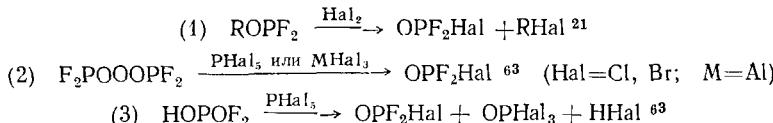
С целью получения $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ и $\text{Pd}(\text{PF}_3)_4$ Крук с сотр.⁵⁸ использовали прямую реакцию соответствующих металлов с PF_3 в присутствии иода как катализатора. В тех же условиях платина дает с PF_3 лишь следы $\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$. В том случае, когда кобальт под давлением обрабатывали смесь трехфтористого фосфора и водорода, был получен гидрид $\text{HCO}(\text{PF}_3)_4$.

Большое число комплексов типа $\text{Ni}(\text{CO})_n\text{L}_{4-n}$ ($n=0\div 3$), $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}$ [$\text{L}=\text{RPF}_2$, ROPF_2 , R_2NPF_2 , $(\text{RO})_2\text{PF}$, R_2PF , $\text{R}_2\text{N}(\text{R}_2\text{N})\text{PF}$, $(\text{R}_2\text{N})_2\text{PF}$] и $\text{Mn}_2(\text{CO})_n(\text{PF}_3)_{10-n}$ ($n=7\div 9$), полученных замещением CO-группы в комплексах $\text{M}(\text{CO})_4$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Mo}$) и $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ на соответствующие фосфоросодержащие лиганды, описаны в работах.^{56, 57, 59\text{--}61}

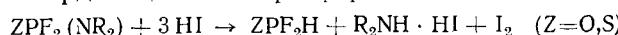
2. Фториды четырехкоординационного фосфора

Фторокись фосфора, смешанные галогениды $\text{OPF}_n\text{Hal}_{3-n}$ ($n=1, 2$) и *фторпевдогалогениды* $\text{OPF}_n\text{X}_{3-n}$ ($\text{X}=\text{NCO}, \text{NCS}; n=1, 2$), *эфиры фторфосфорных кислот*; *их тионпроизводные*. Для получения фторидов типа $\text{ZPF}_n\text{X}_{3-n}$ ($\text{Z}=\text{O}, \text{S}; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{NCO}, \text{NCS}; n=1\div 3$) обычно используют обменную реакцию между ZPX_3 и фторидами металлов¹. Фторокись и тиофторокись фосфора, кроме того, могут быть получены реакцией соответствующих ангидридов P_2O_5 или P_2S_5 с CaF_2 , SF_4 , HF или IF_5 ¹. В работах последних лет эти способы получили некоторое развитие. В частности, сообщалось² о возможности использования солей кремнийфтористоводородной кислоты в обменной реакции с галогенидами ZPHal_3 ($\text{Z}=\text{O}, \text{S}$) с целью получения фторокиси и тиофторокиси фосфора. Учитывая доступность исходных реагентов, этот способ, по-видимому, может быть использован для получения OPF_3 и SPF_3 в промышленном масштабе. С выходом 40% OPF_3 был получен нагреванием в никелевом автоклаве до 480° смеси P_2O_5 и NF_3 (1:2). Реакция, однако, осложняется побочными процессами, приводящими к образованию NOPF_6 ⁶².

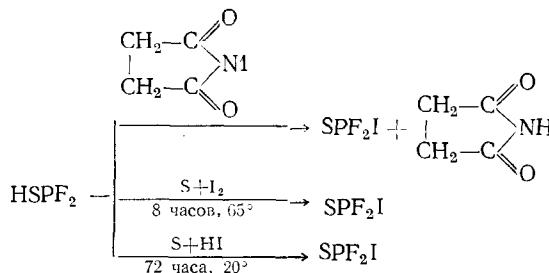
Плодотворные результаты достигнуты при поиске новых, удобных в лабораторной практике путей синтеза галогенфторидов OPF_2Hal ($\text{Hal}=\text{Cl}, \text{Br}$). Все три новых реакции, которые могут быть использованы для получения этих соединений, обеспечивают хороший выход, просты в аппаратурном оформлении, так что в лабораторной практике выбор метода синтеза может быть обусловлен лишь наличием тех или иных исходных реагентов:



Попытка получить OPF_2I по реакции (1) не увенчалась успехом. Этот продукт не был получен и реакцией амидов дифторфосфорной кислоты с HI . Хотя соединение, по-видимому, и образуется на начальной стадии взаимодействия, выделить удается лишь дифторфосфористую кислоту, которая как и HSPF_2 , полученная аналогичным образом, содержит атом четырехкоординационного фосфора^{64, 65}.



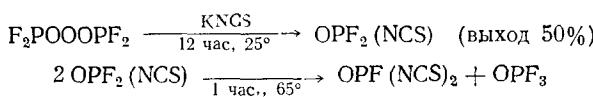
Позднее Чарлтон и Кавелл⁶⁶ сообщили, что SPF_2I может быть получен взаимодействием дифтортиофосфористой кислоты со следующими реагентами:



Иоддифтортиоокись фосфора, в отличие от PF_2I , термически устойчива и может быть перегнана при атмосферном давлении практически без разложения. Авторы⁶⁶ указывают, что лишь 5% вещества разложилось после нагревания образца до 150° в течение 4 дней.

Трейчел с сотр.⁶⁷ сообщил, что образование дифторфосфористой кислоты наблюдается также в результате взаимодействия тетрафторомоногидрида фосфора со стеклом.

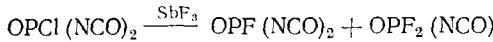
Работы последних лет заметно расширили химию фторпсевдогалогенидов P^{IV} . Роески^{63, 68-70}, исследовавший химические свойства тетрафторангирида пирофосфорной кислоты, нашел удобный способ синтеза $\text{OPF}_2(\text{NCS})$, $\text{OPF}(\text{NCO})_2$ и $\text{OPF}_2(\text{NCO})$, заключающийся во взаимодействии $\text{F}_2\text{POOOPF}_2$ с изотиоцианатом или изоцианатом калия соответственно. Образование окиси фтордизотиоцианата фосфора, как выяснилось, происходит за счет диспропорционирования образующегося первично $\text{OPF}_2(\text{NCS})$:



В результате взаимодействия при повышенных температурах $\text{SP}(\text{NCS})_3$ с SbF_3 образуются тиоокиси фторизотиоцианатов фосфора^{9, 68},



а окиси фторизотиоцианатов фосфора были получены⁷¹ по реакции:

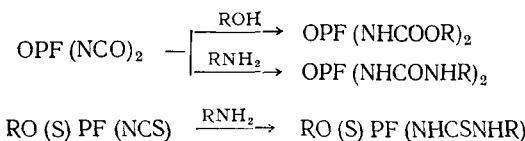


Интересный способ получения $\text{OPF}_2(\text{NCO})$, заключающийся во взаимодействии при повышенных температурах тетраизотиоцианата кремния со фторокисью фосфора, предложен Глемзером и сотр.⁷², а диизотиоцианат $\text{SPF}(\text{NCS})_2$ был получен с хорошим выходом реакцией SPFCl_2 с изотиоцианатом калия.⁷³

Необходимо отметить, что т. кип. $\text{SPF}_2(\text{NCS})$, приведенная в работе⁹, совпадает с т. кип. описанного ранее¹⁰ $\text{PF}_2(\text{NCS})$ и ставит под сомнение трехкоординационную структуру последнего.

Новые фториды $\text{OPF}_2(\text{OSO}_2\text{F})$ и $\text{OPF}(\text{OSO}_2\text{F})_2$, являющиеся, по сути дела, смешанными ангидридами фторсульфоновой и соответствующих кислот фосфора, получены нагреванием $\text{OP}(\text{OSO}_2\text{F})_3$ до 100° в течение 2 часов⁷⁴.

Исследование химических свойств фторпсевдогалогенидов P^{IV} показало, что реакции этих соединений со спиртами и аминами протекают, прежде всего, по NCO^- или NCS -группе^{71, 73}:

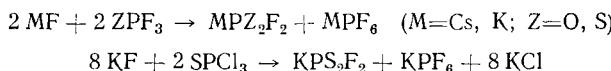


Фторангидриды N,N' -бис-карбалкокси (арокси)диамидафосфорной кислоты способны реагировать дальше со спиртами или фенолами, давая эфиры N,N' -бис-карбалкокси(арокси)диамидафосфорной кислоты.

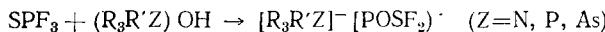
Окись дифторизоцианата фосфора реагирует со спиртами или аминами аналогично монофторсодержащему производному. Полученные таким способом дифторангидриды $\text{OPF}_2(\text{HNCONHAr})$ под действием PCl_5 образуют N -дифторфосфонил- N' -арил-С-хлорформамидины. Исходя из $\text{OPFCl}(\text{HNCONHAr})$ аналогичным образом были получены N -хлорфторфосфонил, N' -арил-С-хлорформамидины⁷⁵. Гидролиз этих соединений идет до образования фосфорной кислоты, хотя на промежуточной стадии, возможно, образуются фторфосфорные кислоты:



При изучении химических свойств фторокиси и тиофторокиси фосфора было найдено, что взаимодействие этих соединений со фторидами щелочных металлов приводит к образованию солей, содержащих анионы $[\text{PO}_2\text{F}_2]^-$ и $[\text{PS}_2\text{F}_2]^-$. Соль KPS_2F_2 , наряду с гексафторфосфатом калия, может быть получена также в результате взаимодействия SPCl_3 с KF ⁷⁶:



Цезиевая соль CsPS_2F_2 была использована для получения $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsPS}_2\text{F}_2$ и $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{NPS}_2\text{F}_2$. Ониевые соединения азота, фосфора и мышьяка, содержащие анион $[\text{POSF}_2]^-$, могут быть получены в результате следующего взаимодействия⁷⁷:



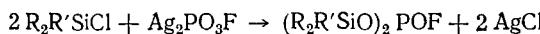
Аммониевые соли с анионами $[\text{POSF}_2]^-$ и $[\text{PO}_2\text{SF}]^{2-}$ получены обработкой HF солей, содержащих анионы $[\text{POS}(\text{NH}_2)]^-$ и $[\text{PO}_2\text{S}(\text{NH}_2)]^{2-}$ ⁷⁸.

В воде P_4S_{10} реагирует с NaF ⁷⁹ образуя соль с двухзарядным анионом $[\text{S}_2\text{PF}-\text{S}-\text{FPS}_2]^{2-}$.

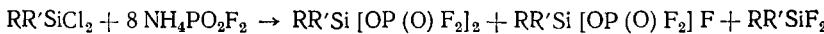
Интересная реакция протекает между фторокисью фосфора и дифторкарбеном. Последний реагирует с OPF_3 как восстановитель и как фторирующий агент, сначала присоединяясь по связи P=O , а затем образуя OCF_2 и PF_3 или $\text{F}_4\text{PC}(\text{O})\text{F}$. Авторы⁸⁰ полагают, что образование последнего соединения происходит благодаря миграции атома фтора от углерода карбонильной группы к атому фосфора в первоначально образующемся трифторфосфоране $\text{F}_3\text{P}-\text{CF}_2$; одновременно происходит разрыв связи $\text{P}-\text{O}$.

В ряду фторфосфатов наибольший интерес представляют работы по синтезу и изучению химических свойств силилфторфосфатов. Бис [три-

алкил(арил)силил] фторфосфаты удалось получить реакцией серебряной соли монофторфосфорной кислоты с соответствующими хлорсиликатами⁸¹.



Аналогичного типа реакция была использована и для синтеза *бис*-(дифторфосфат) силана⁸²:

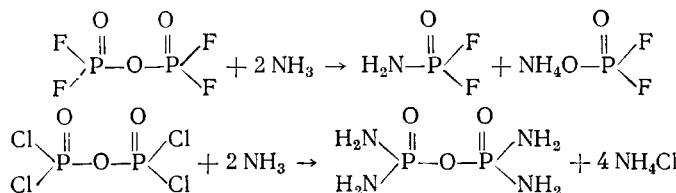


Интересно, что под действием алкоголятов щелочных металлов *бис*-(дифторфосфат) силаны образуют соли дифторфосфорной кислоты. Гидролиз силилфторфосфатов сопровождается образованием фторсиликанов, дисилоксанов и анионов $[PO_3F]^2-$ ^{81, 82}.

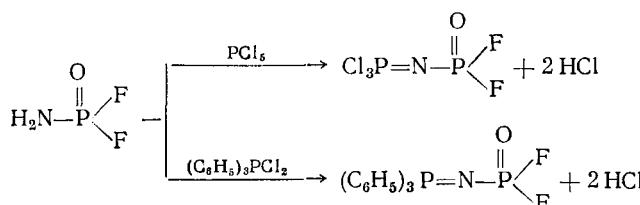
Ряд новых фторфосфатов получил Роески с использованием широко употребимой реакции смешанных галогенфторидов четырехкоординационного фосфора со спиртами или меркаптанами в присутствии третичных аминов⁸³.

Новый путь синтеза диалкилфторфосфатов, основанный на разрыве связи P—N в амидофосфатах с помощью фтористого водорода, описан канадскими исследователями⁸³. В работе⁸⁴ показана возможность получения фторфосфатов $(RO)_2PZF$ ($Z = O, S$) взаимодействием солей диэтилтио- и дитиофосфорной кислот с ароматическими и гетероциклическими фторидами.

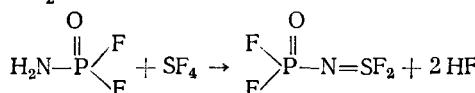
При исследовании химических свойств $F_2POOOPF_2$ было обнаружено, что нагревание этого продукта с аммиаком приводит к образованию амида дифторфосфорной кислоты и соли $[PO_2F_2]^- [NH_4]^+$, т. е. в процессе реакции происходит разрыв связи P—O, ослабленной за счет стягивания электронов высокоеэлектроотрицательными атомами фторов⁸⁵. Такое объяснение причин разрыва связи P—O во $F_2POOOPF_2$ кажется основательным, так как $Cl_2POOOPCl_2$ реагирует с аммиаком уже без разрыва этой связи^{86, 87}:



Полученный рассмотренным выше способом H_2NPOF_2 был использован для синтеза фосфазофторидов⁸⁵:

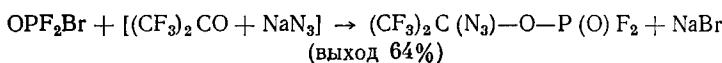
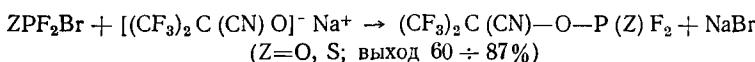


Глемзер и сотр.⁸⁸, исходя из H_2NPOF_2 и четырехфтористой серы, получили $F_2P(O)N=SF_2$



Неизвестные ранее ароксидифторфосфазоминоарилы⁸⁹ и аллокси-дифторфосфазосульфониларилы⁹⁰ получены реакцией эфиров дифторфосфористой кислоты соответственно с N-хлораренаминами или с дихлорамидаами аренсульфокислот. Под действием воды аллоксидифторфосфазосульфониларилы разрывают связь Р—N, давая арилсульфамиды, а в результате обработки водным раствором K_2CO_3 образуют соли $ArSO_2NKP(O)F(OR)$, которые могут быть также получены замещением атома фтора на аллоксильный радикал в калиевых солях арилсульфониламидодифторфосфорных кислот⁹⁰.

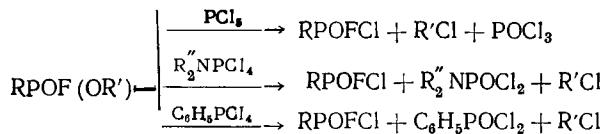
Ряд новых фторфосфатов типа $(CF_3)_2C(X)O-P(Z)F_2$ ($X=CN, N_3; Z=O, S$) получен недавно Лустигом¹² путем следующих взаимодействий:



Рассматриваемые соединения были охарактеризованы методом ЯМР на ядрах ^{31}P и ^{19}F , ИК- и масс-спектрами и строение их не вызывает сомнений.

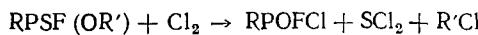
В самое последнее время появилась публикация Шреве⁹¹ о синтезе SPF_2I путем присоединения серы к PF_2I при $80\div90^\circ$ (время контакта реагентов 1 час). Выход конечного продукта $\sim 50\%$, что весьма удивительно, если учесть склонность PF_2I к диспропорционированию при повышенных температурах.

Фториды четырехкоординационного фосфора, содержащие связь C—P. Здесь, прежде всего, следует отметить разработку новых путей синтеза смешанных галоидангидридов алкилфосфоновых кислот и исследование химических свойств этих соединений. С хорошим выходом CH_3POFCl и C_6H_5POFCl , а также ряд неизвестных ранее хлорфторангидридов получены реакцией эфиров алкилфторфосфоновых кислот с хлоридами $XPCl_4$ ($X=Cl, R_2N, C_6H_5$)⁹².



При использовании пятихлористого фосфора температуру реакционной массы необходимо поддерживать в интервале $30\div40^\circ$, так как при более высоких температурах образуются значительные количества дихлорангидридов $RPOCl_2$. В лабораторных условиях выбор того или иного хлорида $XPCl_4$ обусловлен не только его доступностью, но и соотношением температур кипения образующихся фосфорсодержащих продуктов. В частности, PCl_5 не целесообразно использовать для получения таких хлорфторангидридов $RPOClF$, температуры кипения которых близки к температуре кипения $POCl_3$, что затрудняет разделение конечных продуктов перегонкой.

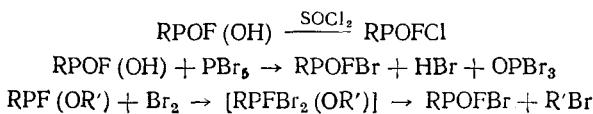
Теми же авторами⁹² для получения хлорфторангидридов алкилфосфорных кислот была использована реакция:



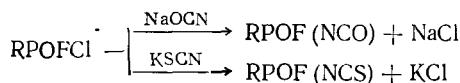
По-видимому, на промежуточной стадии этого взаимодействия образуется дихлорфторфосфоран $RPCl_2F(OR')$ (подобно тому, как это на-

блюдается в реакции амидов R_2NPSF_2 с хлором), который, будучи неустойчивым, отщепляет $R'Cl$ с образованием $RPOFCl$.

Подобно дифторfosфорной кислоте⁶³, алкилфторfosфоновые кислоты под действием SOCl_2 и PHal_5 ($\text{Hal}=\text{Cl}, \text{Br}$) способны замещать гидроксильную группу на Cl или Br , образуя соответствующие смешанные галоидангидриды RPOFHal , из числа которых бромсодержащие продукты могут быть получены также реакцией эфиров алкилфторfosфонистых кислот с бромом^{50,92}:



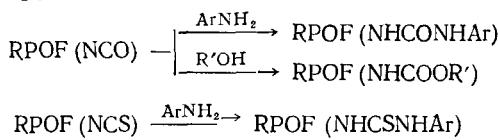
Все фториды RPOF_nHal (Hal=F, Cl, Br) при гидролизе образуют первоначально алкилфторфосфоновые, а затем алкилфосфоновые кислоты⁵⁰. Различная подвижность атомов галогенов в хлорфторангидридах алкилфосфоновых кислот была использована для синтеза неизвестных ранее фторангидридов изоцианато- и изотиоцианатоалкилфосфоновых кислот⁹².



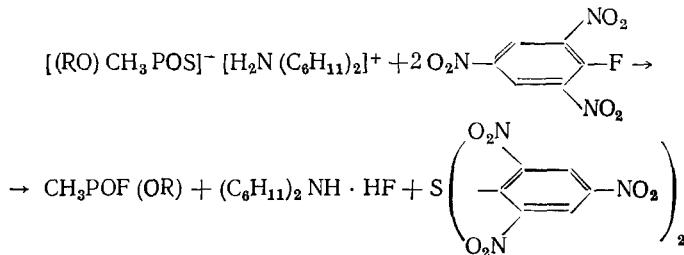
Выход фторангидридов изоцианатоалкилфосфоновых кислот в этой реакции превышает 50%, тогда как из числа значительно более неустойчивых производных с изотиоцианатогруппой в индивидуальном состоянии был выделен лишь $\text{CH}_3\text{POF}(\text{NCS})$ с выходом 10%.

Фторангидрид изоцианатотрихлорметилфосфоновой кислоты удалось получить обменным взаимодействием $\text{CCl}_3\text{POCl}(\text{NCO})$ с трехфтористой сурьмой. Использование избытка SbF_3 в этой реакции дает возможность свести ее исключительно к образованию дифторангидрида трихлорметилфосфоновой кислоты⁹³ (последний как побочный продукт образуется в реакции Cl_3CPCl_4 с SbF_3).

Исследование химических свойств фторангидридов изоцианато- и изотиоцианатоалкилфосфоновых кислот показало, что реакции этих соединений с первичными аминами или спиртами протекают прежде всего, по NCO - или NCS -группам^{92, 93}.



Интересный способ синтеза алкиловых эфиров метилфторfosфоно-вой кислоты предложили недавно Ботер и Берг⁹⁴, они использовали для этого реакцию аммониевых солей $[(RO)CH_3PO]^-[H_2N(C_6H_{11})_2]^+$ с три-нитрофторбензолом:



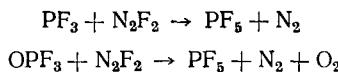
Этот способ⁹⁴ был с успехом применен для синтеза трет.-бутилового эфира метилфторфосфоновой кислоты, который трудно получить другим методом, так как соединение ощутимо разлагается уже при комнатной температуре.

Ряд новых фторфосфонатов, содержащих связь Р—О—Э (Э = Si, Ge, AS), получен реакцией дифторангирида метилфосфоновой кислоты с эфирами типа R_nЭ—O—ЭR_n⁹⁵.

3. Фториды пятикоординационного фосфора

Пентафторид фосфора, смешанные галогениды F_{5-n}PHal_n (n = 1–4). Для получения PF₅ обычно используют¹ обменную реакцию между PCl₅ и такими фторидами, как AsF₃HF, AgF, C₆H₅COF. В лабораторной практике в тех же целях удобно использовать реакцию пентахлорида фосфора с SbF₅, обеспечивающую сравнительно высокий выход конечного продукта¹³. Недавно запатентованное² получение PF₅ взаимодействием PCl₅ с солями кремнийфтористоводородной кислоты имеет, по-видимому, перспективу промышленного использования.

Окисление PF₃ до пентафторида фосфора, как известно¹, легко проходит под действием элементарного фтора, MoF₆ или O₂F₂. Лустиг⁹⁶ показал, что дифторгидразин в сравнительно мягких условиях (комнатная температура, время контакта 17 часов) также реагирует с PF₃ с образованием пентафторида фосфора. Интересно, что и фторокись фосфора можно превратить в PF₅ действием дифторгидразина:



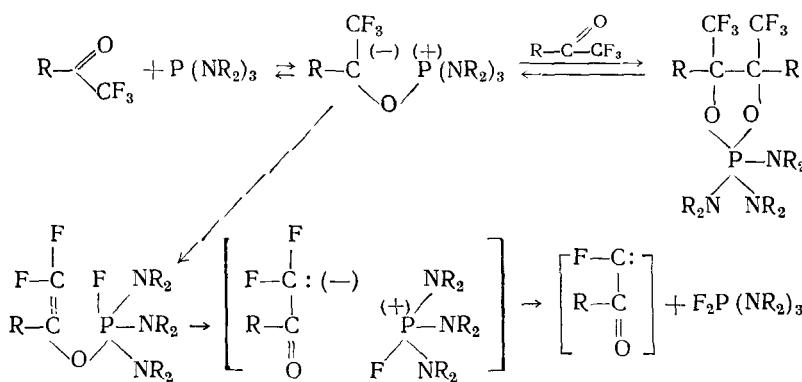
Из числа смешанных галогенидов F_{5-n}PHal_n (n = 1–4) до настоящего времени наименее изучены соединения с n = 1 и 4. Лишь в 1965 г. Картер и Холмс⁹⁷ получили PF₄Cl реакцией PF₃Cl₂ с трехфтористой сурьмой. Хлортетрафторид фосфора представляет собой газ, т. кип. (экстраполировано) — 43,4°, т. пл. — 132°. В результате хранения при комнатной температуре продукт медленно распадается, образуя на стенках сосуда налет твердого вещества и газообразные — PF₅ и PF₃Cl₂. Позднее^{13, 98} было показано, что PF₄Hal (Hal = Cl, Br) могут быть получены взаимодействием диалкиламинотетрафторфосфоранов с HHal. Получить этим же способом PF₄I не удалось.

Фортетрахлорид фосфора впервые получил Колдитц⁹⁹ возгонкой [PCl₄]⁺[PF₆]⁻ в вакууме. Продукт существует в двух формах: ковалентной и ионной ([PCl₄]⁺F⁻). Для перехода первой формы во вторую достаточно повышения температуры от —40°—50°, при которой ковалентная форма сохраняется достаточно долго, до комнатной. Непосредственно в ионной форме соединение получили Касавадос и Пейне¹⁰⁰ газофазной реакцией PCl₃ со фтором в среде азота. Строение [PCl₄]⁺F⁻ подтверждено данными рентгеноструктурного анализа.

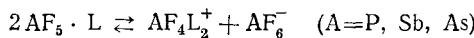
За последние годы большое число работ посвящено исследованию донорно-акцепторных свойств PF₅ и некоторых его производных. Повторное изучение реакции PF₅ со вторичными аминами подтвердило, что первоначально образуются аддукты 1 : 1, которые при повышенных температурах дают диалкиламинотетрафторфосфораны¹⁰¹. В том случае, когда PF₅ реагирует с избытком вторичного амина, могут быть получены и бис(диалкиламино)-трифторфосфораны^{13, 101}. Первоначальное заключение Брауна и сотр.¹⁰² о том, что таким способом можно получить лишь бис(диметиламино)трифторфосфоран, неточно, так как и

$[(C_2H_5)_2N]_2PF_3$ был получен при нагревании смеси PF_5 с диэтиламином (1 : 4) от -180° до $110 \div 130^\circ$ ¹³.

Резкое снижение электроноакцепторной способности при переходе от PF_5 к бис(диалкиламино)-трифторфосфоранам приводит к тому, что последние не реагируют со вторичными аминами даже при $100 \div 120^\circ$ ^{13, 101}. Ожидаемые в этой реакции триамино-дифторфосфораны были получены другим способом — обработки амидов $(R_2N)_3P$ фторсодержащими кетонами^{103, 104}. В этой реакции первоначально образуются аддукты 1 : 1, способные ниже 0° присоединить еще 1 моль кетона с образованием диоксофосфоланов, содержащих пятикоординационный атом фосфора в молекуле. Аддукты 1 : 1 выше 100° подвергаются восстановлению и дефторированию, давая в результате *три*(диалкиламино)-дифторфосфораны:



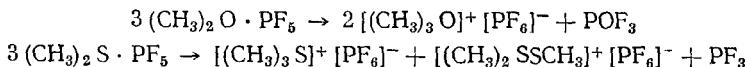
Было показано¹⁰⁵, что аддукты PF_5 с trimетиламином и ацетонитрилом, наряду с аддуктами $AsF_5 \cdot CH_3CN$ и $SbF_5 \cdot CH_3CN$ обладают электропроводностью, что авторы объяснили автоионизацией:



Однако Теббе и Мутертье¹⁰⁶ на основании изучения спектров ЯМР ^{19}F пришли к заключению, что процесс автоионизации не протекает в заметной степени в этих системах. Их данные кажутся убедительными, и, по-видимому, причиной электропроводности исследованных Колдитцом и Рехаком комплексов является не автоионизация, а ионизация за счет первоначального образования иона F^- (образование этого иона может быть вызвано частичным гидролизом комплексов), атакующего комплексы по механизму S_N1 или S_N2 .

Пентафторид фосфора образует аддукт с сульфоланом. Определение молекулярного веса аддукта показало, что $\sim 50\%$ PF_5 связано в комплекс 1 : 1. ЯМР ^{19}F указывает на полную потерю P—F-расщепления в этом комплексе, что может быть вызвано частичной ионизацией PF_5 с быстрым обменом лигандами между ионизированной и неионизированной формами¹⁰⁷.

Исследование термической перегруппировки аддуктов $(CH_3)_2O \cdot PF_5$ и $(CH_3)_2S \cdot PF_5$ показало, что уже при комнатной температуре оба соединения перегруппировываются в соответствии с уравнением¹⁰⁸:

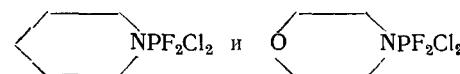


Авторами¹⁰⁸ были изучены некоторые свойства образующихся при перегруппировке солеобразных соединений. Оксониевое соединение

$[(CH_3)_3O]^+[PF_6]^-$ реагирует с ацетоном и диметилформамидом; в ацетонитриле оно удовлетворительно растворяется, но со временем реагирует и с этим растворителем; с водой реагирует с выделением HF. Спектры ЯМР быстро охлажденного ацетонитрильного раствора указывают на образование солеобразного продукта $[(CH_3)_2CN]^+[PF_6]^-$.

Аминофторфосфораны и аминогалогенфторфосфораны. Уже отмечалось, что диалкиламино-тетрафтор- и бис(диалкиламино)-трифтормосфораны были получены реакцией PF_5 со вторичными аминами¹⁰¹, а *трис*(диалкиламино)-дифторфосфораны — взаимодействием соответствующих амидов фосфористой кислоты с $(CF_3)_2CO$ или $CF_3COCl_2H_5$ ^{103, 104}. Диалкиламино-тетрафторфосфораны, кроме того, образуются в результате межмолекулярного обмена лигандами в дигалогендифторфосфоранах $R_2NPF_2Hal_2$ ($Hal=Cl, Br$)^{13, 45}. Обработкой последних SbF_5 в среде растворителя при постепенном повышении температур от -30° до $20 \div 25^\circ$ диалкиламино-тетрафторфосфораны могут быть получены с выходом $30 \div 70\%$ ¹³. Довольно значительные колебания выхода конечных продуктов связаны, по-видимому, с термической устойчивостью исходных диалкиламино-дигалогендифторфосфоранов, которая заметно повышается при переходе от бром- к хлорсодержащим продуктам и достигает

максимума у фторфосфоранов



(фторфосфораны $R_2NPF_2Cl_2$, где $R=CH_3, C_2H_5, C_4H_9$, менее устойчивы при соответствующих температурах).

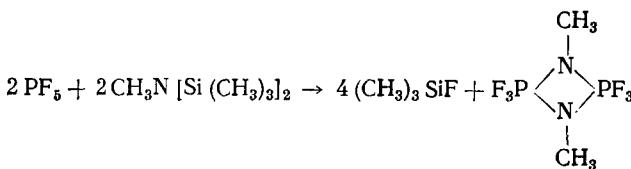
Недавно сообщалось¹⁰⁹ о более подробном исследовании взаимодействия PF_5 с первичными аминами. Здесь не удается выделить или хотя бы зафиксировать образование RNH_3PF_4 , а образуются циклические

производные типа и соли $[RNH_3]^+[PF_6]^-$. Дегидрофтори-

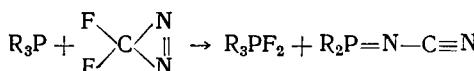
рование аддукта $NH_3 \cdot PF_5$ с помощью триэтиламина дает с небольшим выходом фосфонитрилфторид, но основным продуктом является неполностью дегидрофторированное масло.

Реакция диалкиламино-дигалогендифторфосфоранов со вторичными и первичными аминами дает соответствующие триамино-дифторфосфораны¹³. Помимо последних продуктов, в результате рассматриваемого взаимодействия были выделены и трифтормосфораны $(R_2N)_2PF_3$ или $R_2N(R'NH)PF_3$. Их образование, по-видимому, является следствием межмолекулярного обмена лигандами либо в конечных триамино-дифторфосфоранах при перегонке, либо в образующихся на промежуточной стадии дифторхлорфосфоранах $(R_2N)_2PF_2Cl$ или $R_2N(R'NH)PF_2Cl$. Трифтормосфораны $R_2N(R'NH)PF_3$, помимо того, могут быть получены взаимодействием диалкиламино-тетрафторфосфоранов с первичными аминами.

В целях получения аминофторфосфоранов с успехом может быть использована реакция PF_5 с силазанами. Этим способом получены диметил- и диэтиламино-тетрафторфосфораны^{110, 111}. Реакция протекает через образование аддукта 1:1, устойчивого при -78° . При комнатной температуре аддукт распадается, давая R_2NPF_4 и R_3SiF . 2,2,2,4,4,4-Гексафтор-1,3-диметил-1,3-диазо-2,4-дифосфоцикlobутан легко может быть получен с использованием реакции подобного типа¹¹⁰:

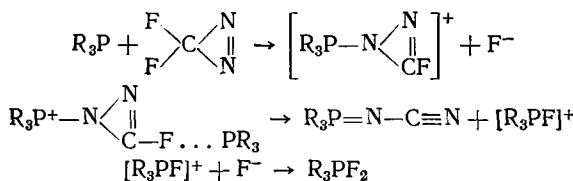


Большой ряд фторфосфоранов, в том числе содержащих R_2N , RO , RS и смешанные функциональные группы при атоме фосфора, получен реакцией соответствующих производных P^{III} с дифтордиазирином¹¹²:



где $\text{R}=\text{Alk}$, Ar , RO , RS , R_2N .

Наиболее легко (при -78°) реагирует с дифтордиазирином амид $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}$, образуя $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PF}_2$ (этот же автор¹¹² получил продукт реакцией $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}$ с тетрафторгидразином). Соединения с более электроотрицательными заместителями реагируют с дифтордиазирином в более жестких условиях. Предполагается, что реакция протекает по ионному механизму в соответствии с вероятной схемой:



Тот факт, что амиды дифторфосфористой кислоты способны присоединять хлор с образованием аддуктов, которые действием SO_2 могут быть превращены в амиды дифторфосфорной кислоты, впервые был отмечен Ивановой¹⁵. Последующими работами было установлено, что как Cl , так и Br в среде растворителя при низких температурах образует с амидами R_2NPF_2 ^{13, 16, 17}, $(\text{R}_2\text{N})_2\text{PF}$ ^{13, 17, 45} и $\text{RPF}(\text{NR}_2)$ ^{13, 17, 45} в большинстве случаев жидкые, растворяющиеся в обычных органических растворителях аддукты 1:1, из числа которых хлорсодержащие аддукты $(\text{CH}_3)_2\text{NPF}_2\text{Cl}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NPF}_2\text{Cl}_2$ и  NPF_2Cl_2 были выделены в индивидуальном состоянии перегонкой^{13, 17}. Спектры ЯМР ^{31}P подтверждают пентаковалентную структуру аддуктов $\text{R}_2\text{NPF}_2\text{Hal}_2$ ($\text{Hal}=\text{Cl}, \text{Br}$), однако в случае аддуктов $(\text{R}_2\text{N})_2\text{PFHal}_2$ и $\text{RPF}(\text{NR}_2)\text{Hal}_2$ более вероятны солеобразные структуры типа $[\text{X}_2\text{PFHal}]^+\text{Hal}^-$.

Все рассмотренные выше продукты присоединения могут удовлетворительно сохраняться лишь при минусовых температурах. При комнатной температуре они испытывают межмолекулярный обмен лигандами, приводящий к образованию как смешанных галогенфторфосфоранов, так и фосфоранов, содержащих один тип атомов галогена в молекуле. С помощью спектров ЯМР ^{19}F было показано⁴⁵, что диэталамино-дифтордибромфосфоран в результате обмена образует трифторбромфосфоран $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NPF}_3\text{Br}$ и тетрафторфосфоран $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NPF}_4$. Аддукты $\text{RPF}(\text{NR}_2)\text{Hal}_2$ уже при минусовых температурах постепенно образуют трифторфосфораны $\text{RPF}_3(\text{NR}_2)$ и, вероятно, галогениды $\text{RPHal}_3(\text{NR}_2)$. Обменные процессы заметно ускоряются при повышении температуры до $40 \div 60^\circ$, а при $100 \div 150^\circ$, по-видимому, в результате окислительно-восстановительных реакций образуются, в частности, и галогениды P^{III} .

Недавно Эмелиус и Онак¹¹³ предложили новый способ синтеза амино-галогенфторфосфоранов, заключающийся во взаимодействии фторидов РІІІ с соединениями, содержащими связь N—Cl. Реакцией N-хлор-бис(трифторметил) амина с PF₃ и PF₂Cl ими получены неизвестные ранее галогенфторфосфораны (CF₃)₂NPF₃Cl и (CF₃)₂NPF₂Cl₂.

В ряде работ показано, что гидролиз^{13, 16, 17, 113} амино-дигалогенфторфосфоранов приводит к образованию соответствующих амидов фторфосфорных кислот. К тем же продуктам приводит взаимодействие амино-дигалогенфторфосфоранов с антидридами карбоновых кислот. Реакцией (C₂H₅)₂NPF₂Cl с этилмеркаптаном в присутствии триэтиламина получен дифторфосфоран (C₂H₅)₂NPF₂(SC₂H₅)₂, а взаимодействие того же дигалогендифторфосфорана со спиртами в присутствии третичных аминов приводит к образованию довольно неустойчивых фторфосфоранов R₂NPF₂(OR')₂¹³. При контроле обоих реакций с помощью спектров ЯМР зафиксировано также частичное образование амидов R₂NP(X)F₂(X=O, S), что может быть обусловлено перегруппировкой продуктов первой стадии замещения



При обработке трифторидом сурьмы аддукты всех типов образуют соответственно тетра- или трифторфосфораны¹³. Этого же типа взаимодействие было использовано¹³ для синтеза (C₂H₅)₂NPF₃(CN) исходя из (C₂H₅)₂NPF₂·BrCN, а Клун и Кон¹⁸ выделили (CH₃)₂NPF₃(CN), образующийся при диспропорционировании (CH₃)₂NPF₂·BrCN.

Фторфосфораны, содержащие связь C—P. Наиболее употребимые способы синтеза фторфосфоранов, содержащих C—P-связь, изложены в обзорных работах Шмутцлера^{1, 114}. Однако уже после публикации этих обзоров Трейчел и Гудрич¹¹⁵ предложили новый и весьма перспективный способ синтеза алкилтетрафторфосфоранов, основанный на взаимодействии PF₅ с тетраалкилстаннатами. При продолжительности реакции 1—2 дня выход CH₃PF₄ составляет 15—19%. Увеличение времени контакта исходных реагентов приводит к увеличению выхода метилтетрафторфосфорана (до 60—70%). Данный способ синтеза алкилтетрафторфосфоранов привлекателен тем обстоятельством, что в качестве исходного фосфорсодержащего продукта используется доступный пятифтористый фосфор, а не алкилдихлорфосфины, исходя из которых обычно и получают алкилтетрафторфосфораны.

Для получения алкил(арил)тетрафтор- и диалкилтрифторфосфоранов предложено использовать реакцию галоидангидридов тионфосфоновых или тионфосфиновых кислот с SbF₃¹¹⁶. Ранее¹¹⁴ взаимодействие подобного рода было использовано для синтеза триалкилдифторфосфоранов. Возможность превращения тионпроизводных четырехкоординационного фосфора во фторфосфораны наибольшее значение имеет для синтеза диалкилтрифторфосфоранов, которые чаще всего получают реакцией SbF₃ с диалкилхлорфосфинами, являющимися значительно менее доступными веществами, чем их тионпроизводные.

Реакцией трифенилфосфина с N₂F₄¹¹⁷, перфториперидином или трехфтористым азотом¹¹⁸ получен (C₆H₅)₃PF₂. В реакции (C₆H₅)₂PH с тетрафторгидразином можно было ожидать образования гидрида (C₆H₅)₂PHF₂, однако авторы работы¹¹⁷ указывают на образование дифенилтрифторфосфорана (правда, в более позднем патенте¹¹⁹ тех же авторов утверждается, что реакция соответствующих фосфинов с тетрафторгидразином дает гидриды R₂PHF₂).

Выделить в индивидуальном состоянии алкил(арил)дигалогендифторфосфораны не удалось^{13, 45}. Термически соединения значительно

менее устойчивы, чем их аналоги¹, содержащие перфторалкильные радикалы, и их образование в реакции алкил(арил)дифторфосфинов с Cl или Br удалось зафиксировать¹³ с помощью низкотемпературных спектров ЯМР ¹⁹F. Уже при минусовых температурах в результате межмолекулярного обмена лигандами они образуют фторфосфораны RPF₃Hal, RPF₄ и нерастворимые в большинстве органических растворителей твердые вещества, близкие по составу алкил(арил)тригалогенфторфосфоркам (последние под действием трехфтористой сурьмы также дают RPF₄)¹³. Трифторхлорфосфоран CF₃PCl₃F, как целевой продукт, был получен Гриффитсом¹²⁰ присоединением ClF к трифторметилдихлорфосфину.

Большое число работ последних 3—4 лет посвящено исследованию алкил(арил)-алкил(диалкил)амино-фторфосфоранов, среди которых первоначально¹²¹ были описаны трифторфосфораны ArPF₃(NR₂), а затем остальные члены ряда алкил(арил)амино-трифторфосфоранов^{40, 122—126}. Алкил-диамино-дифторфосфораны получены недавно¹²⁷ реакцией трифторфосфоранов RPF₃(NR₂) или RPF₃(NHR) с первичными или вторичными аминами. Для синтеза алкил(арил)алкил(диалкил)амино-трифторфосфоранов были использованы следующие методы:

- (1) RPF₄ + 2 H₂NR' → RPF₃(NHR') + HF · H₂NR'^{40, 122—124}
- (2) 2 RPF₄ + 2 HNR'₂ → RPF₃(NR'₂) + [R₂NH₂]⁺ [RPF₅]⁻^{122, 123, 125}
- (3) RPF₃Cl + 2 HNR'₂ → RPF₃(NR₂) + HCl · HNR'₂^{121, 125}
- (4) RPHal(N<) $\xrightarrow{\text{SbF}_3}$ RPF₃(N<) (Hal=Cl, F)^{40, 122, 123, 125}
- (5) RPF₄ + (CH₃)₃Si—NR'₂ → RPF₃(NR'₂) + (CH₃)₃SiF^{122, 123, 126}

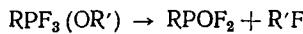
Арил-амино-трифторфосфораны наиболее удобно получать по реакции (3), так как исходные арилтрифторхлорфосфораны можно легко получить обработкой хлором арилтрифторомоногидридов фосфора, представляющих собой сравнительно доступные продукты. Для получения алкил-диалкиламино-трифторфосфоранов целесообразно использовать реакцию (4), а для ихmonoалкиламинопроизводных реакцию (1).

Изучение гидролиза алкил(арил)-амино-трифторфосфоранов с помощью спектров ЯМР ¹⁹F показало^{13, 128}, что добавление уже катализических количеств воды к названным фторфосфоранам приводит к образованию аниона [RPF₅]⁻, содержание которого по мере добавления новых порций воды первоначально увеличивается и, достигнув максимума при соотношении исходных реагентов $\sim 1:1$, начинает уменьшаться до полного исчезновения сигналов от [RPF₅]⁻ в спектре ЯМР ¹⁹F. В итоге, как это было отмечено и ранее¹²¹, гидролиз дает соли [RPO₂F]⁻ [HN<]⁺, которые могут быть также получены прямой реакцией алкилфторфосфновых кислот с аминами¹³.

Шмутцлер и Редди в ряде работ^{129—131} показали, что фторфосфораны C₆H₅PF₃[N(CH₃)₂] и CH₃PF₃[N(CH₃)₂] в результате хранения испытывают перегруппировку, сопровождающуюся образованием ионного соединения [RPF₅]⁻ {RPF[N(CH₃)₂]}⁺. Другие исследователи^{13, 128} нашли, что анионы [RPF₅]⁻ образуются и в результате хранения большинства фторфосфоранов RPF₃(NHR), хотя образование фосфорсодержащих катионов в этом случае не было констатировано.

Первичные попытки получения трифторфосфоранов RPF₃(OR') взаимодействием тетрафторфосфоранов с силоксанами не дали ожидаемых результатов^{1, 114} — вместо соединений пятоокординационного фосфора были выделены фторфосфонаты RPOF₂ и RPOF(OR'), из числа которых,

по крайней мере, первый продукт мог образоваться вследствие перегруппировки:



Исследование реакции метил- и этилтетрафторфосфоранов с силоксанами с помощью низкотемпературных спектров ЯМР ^{19}F показало ¹³¹, что в данном случае действительно образуются трифторфосфораны $RPF_3(OR')$, устойчивые лишь при минусовых температурах. При повышении температуры до комнатной сигналы от трифторфосфоранов исчезали и появлялись сигналы от фторфосфонатов $RPOF_2$ и $RPOF(OR')$. Образование последних соединений может быть обусловлено либо реакцией дифторангидридов $RPOF_2$ с силоксанами, либо перегруппировкой алкилдиалкоксидафторфосфоранов.

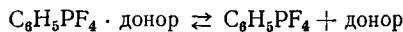


которые могут образовываться, как в результате взаимодействия трифторфосфоранов $RPF_3(OR')$ с силоксанами, так и вследствие межмолекулярного обмена в самих алкилалкокситрифторфосфоранах:



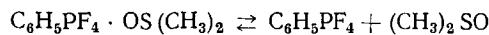
Относительно устойчивые дифторфосфораны $RPF_2(OC_6H_5)_2$ и $(C_6H_5)_2PF_3(OC_6H_5)$ получены недавно реакцией соответствующих тетра- и трифторфосфоранов с силоксанами ¹³². Фторфосфораны, содержащие S-алкильные (арильные) группы при атоме фосфора описаны в работах ^{13, 132, 133}.

Внимание исследователей давно привлекали акцепторные свойства фторфосфоранов. По сравнению с PF_5 , алкил(арил)тетрафторфосфораны являются более слабыми акцепторами электронов, но все-таки это свойство выражено у них достаточно определенно. Так, фенилтетрафторфосфоран образует сравнительно устойчивые комплексы с диметилформамидом и пиридином. Температурные изменения параметров спектров ЯМР ^{19}F , наблюдаемые для растворов этих комплексов, могут быть обусловлены частичной диссоциацией ¹³⁴:



По данным Муттертье и Махлера ¹³⁴ в растворах $C_6H_5PF_4$ в ацетонитриле и триэтиламине донорно-акцепторное взаимодействие не наблюдается. Алкилтетрафторфосфораны вступают в экзотермическое взаимодействие со многими органическими основаниями, однако при комнатной температуре образующиеся комплексы в значительной степени диссоциированы. По силе акцепторной способности фториды пятивалентного фосфора образуют ряд $^{134} PF_5 > ArPF_4 > AlkPF_4 \gg R_2PF_3 > R_3PF_2$, который отражает уменьшение относительного положительного заряда на атоме фосфора при замещении атома фтора менее электроотрицательными заместителями. По-видимому, существенную роль играют и стерические факторы.

Фенилтетрафторфосфоран образует с диметилсульфоксидом комплекс, который при 25° диссоциирует с увеличением электропроводности раствора. Спектральные исследования свидетельствуют, что помимо обратимого процесса



в растворе протекает еще одно взаимодействие, сопровождающееся образованием аниона $[RPF_5]^-$ и $RPOF_2$ (роль и судьба диметилсульфоксида в этом процессе осталась невыясненной) ¹³⁴.

Алкилтетрафторфосфораны реагируют с $(CH_3)_2SO$ необратимо. Продукты взаимодействия содержат анионы $[RPF_5]^-$ и дифторангидриды алкилфосфоновых кислот. Спектр ЯМР ^{19}F анионов $[RPF_5]^-$ обнаруживает зависимость от температуры, приписываемую обмену ионами F^- ¹³⁴.

По утвержденному мнению ^{1, 114, 134}, донорные свойства фторидов пятикоординационного фосфора могут быть обусловлены либо ионизацией $RX_5 \rightleftharpoons RX_4^+ + X^-$, либо наличием неподеленных пар электронов у атомов, связанных с пятикоординационным фосфором. Все производные PF_5 обладают донорными свойствами, хотя и неизвестно, какая из вышеназванных возможностей реализуется в действительности. Алкил- и арилтетрафторфосфораны образуют бесцветные кристаллические комплексы 1:1 с сильными акцепторами, такими как BF_3 , SbF_5 , PF_5 . Комплексы диалкилтрифтормоногидриды фосфора с теми же акцепторами обычно более прочны, чем комплексы алкилтетрафторфосфоранов (диссоциационное давление для комплекса $PF_5 \cdot (CH_3)_2PF_3$ менее 1 мм при 25°, тогда как для $CH_3PF_4 \cdot PF_5$ оно составляет ~ 10 мм при -61°) ¹³⁴.

Гидриды пятикоординационного фосфора. Первые гидриды с пятикоординационным атомом фосфора в молекуле были описаны в 1961 г. ^{135, 136}: реакцией ортофосфористой и фосфорноватистой кислот с HF были получены гидриды HPF_4 и H_2PF_3 , а взаимодействием $AgPCl_2$ с бифторидом калия — арилтрифтормоногидриды фосфора. Позднее ⁶⁷ Трейчел и сотр. нашли, что гидриды HPF_4 и H_2PF_3 могут быть получены газофазной реакцией PF_5 с триметилстанннатом (дейтерированные производные DPF_4 и D_2PF_3 были синтезированы с использованием $(CH_3)_3SnD$). По имеющимся данным ^{67, 137, 138} оба соединения мономерны в парах, тогда как в жидким состоянии молекулы H_2PF_3 в значительной степени ассоциированы. Химические свойства этих соединений не изучены. Известно лишь, что в результате реакции HPF_4 со стеклом или кварцем образуется неустойчивая дифторфосфористая кислота ⁶⁷.

Гидриды CH_3PHF_3 и $C_2H_5PHF_3$ впервые были описаны в патентной литературе ³⁹. Позднее их синтез, а также ряд химических свойств были изложены в работах ^{13, 35, 38, 40, 139-141}. Как алкил-, так и арилтрифтормоногидриды фосфора могут быть получены с 80—90%-ным выходом взаимодействием при низких температурах галогенидов $RPHal_2$ ($Hal = Cl, Br, F$) с фтористым водородом ^{13, 39, 40, 140, 141}. Для синтеза алкильных производных была также использована реакция метил- или этилтетрафторфосфоранов с $(CH_3)_3SnH$ ¹³⁹.

Все исследованные трифтормоногидриды фосфора представляют собой сравнительно низкокипящие и удовлетворительно перегоняющиеся в атмосфере азота жидкости, которые легко гидролизуются и реагируют со стеклом. Соединения могут продолжительное время храниться в сосудах из инертного материала (кварц, полиэтилен, тefлон). Под действием третичных аминов они образуют алкил(арил)дифторфосфина и соли состава $[RPHF_4]^- [HNP_3]^+$ ^{26, 38, 40, 141}. Действием алкоголятов натрия на арилтрифтормоногидриды фосфора удается заместить атом фтора на RO-группу ^{35, 141, 142}, а действием первичных аминов на алкилтрифтормоногидриды фосфора — получить алкил-алкиламино-дифтормоногидриды фосфора $RPHF_2(NHR')$ ^{38, 41, 141}. Последние соединения, а также гидриды $AlkPHF_2(OR)$ могут быть, кроме того, получены взаимодействием алкилдифторфосфинов соответственно со спиртами или первичными аминами ^{13, 34-38, 141, 143}. Гидриды $AlkPHF_2(NR_2)$ образуются и на

первой стадии взаимодействия алкилдифторфосфинов со вторичными аминами^{13, 42}. Однако эти соединения при повышенных температурах распадаются с образованием амидов алкилфторфосфонистых кислот и выделить их в индивидуальном состоянии перегонкой, как выяснилось, весьма затруднительно.

Несколько неясные результаты получены при исследовании взаимодействия арилдифторфосфинов или арилтрифтормоногидридов фосфора с первичными или вторичными аминами³⁸. Спектры ЯМР ³¹P фиксируют в этих случаях образование амидов ArPF(N<), тогда как перегонкой удается выделить лишь их аддукты со фтористым водородом, формально отвечающие составу гидридов ArPHF₂(N<).

Неизвестные ранее гидриды ROPHF₂(NHR') и R₂NPHF₂(NHR') получены взаимодействием соответствующих фторидов XPF₂ с первичными аминами¹⁴,



а гидриды R₂PHF₂ (R=Alk, Ar) реакцией галогенидов R₂PHal (Hal=Cl, F) со фтористым водородом^{13, 107}.

Приведенные выше случаи образования гидридов пятоординационного фосфора в результате взаимодействия фторидов трехкоординационного фосфора со спиртами, аминами и галоидводородами имеют ряд общих черт, дающих основание рассматривать первоначальный акт этого взаимодействия как реакцию слабого *n*-основания с кислотой HX (X=F, Cl, OR, NHR, NR₂). Движущей силой этого этапа реакции должна быть высокая электроотрицательность X. В тех случаях, когда электроотрицательность X мала, могут образовываться системы с более или менее сильной (в зависимости от состояния свободной электронной пары основания) водородной связью $\overrightarrow{P}:\cdots H:X$. Когда же электроотрицательность X велика, а фосфор связан с низкоэлектроотрицательными заместителями, может происходить разрыв связи H—X с образованием ионной пары $[\overrightarrow{P}H]^+X^-$. Наличие у атома фосфора высокоэлектроотрицательных заместителей, способствующих снижению энергии и локализации *d*-орбиталей, является, по-видимому, необходимым условием превращения первоначально образующейся системы $\overrightarrow{P}:\cdots H:X$ в гидрид пятоординационного фосфора.

Учитывая вышесказанное, можно полагать, что гидриды HPF₃X (X=F, Cl, OR, NHR и др.) будет довольно трудно получить прямой реакцией соединений HX с PF₃ благодаря слабой донорной способности последнего. Этот вывод подтверждает тот известный экспериментальный факт, что гидрид PHF₄ не образуется в результате контакта PF₃ со фтористым водородом. Замещение одного из атомов фтора в PF₃ менее электроотрицательным заместителем оказывается достаточным, чтобы соединение экзотермически реагировало с HX, образуя, как свидетельствует опыт, гидриды пятоординационного фосфора. В целом очевидно, что в серии PF₃, YPF₂, Y₂PF и Y₃P (где Y—отличный от фтора заместитель) с одной и той же кислотой HX наиболее легко будет реагировать последнее соединение. Однако, если у соединений YPF₂ и в меньшей степени Y₂PF, благодаря присутствию высокоэлектроотрицательных заместителей, имеется возможность образовать пятоординационную молекулу в результате рассматриваемого взаимодействия, то у последних соединений такие возможности должны быть ограничены. Имеющийся в настоящее время экспериментальный материал подтверждает и этот вы-

вод. В частности, фторфосфины RPF_2 и R_2PF образуют с HF гидриды пятоокординационного фосфора, тогда как продукты взаимодействия HF с триалкил (арил) фосфинами имеют явно ионную структуру ¹⁴⁴.

III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Широкое использование современных физико-химических методов исследования и, в первую очередь, спектроскопии ЯМР, оказалось исключительно плодотворное влияние на развитие химии фторидов фосфора. Наиболее существенный результат дало комплексное изучение (электронография, ЯМР, колебательная спектроскопия) структуры соединений PV , для молекул которых в большинстве случаев найдена тригонально-бипирамидальная конфигурация.

Другим важным результатом работ последних лет следует признать определение истинных параметров спектров ЯМР ^{31}P и ^{19}F для фторидов трехкоординационного фосфора и, в частности, для производных алкилфторфосфонистых кислот, обладающих аномально низкими величинами химических сдвигов δ_p .

При изложении материала наибольшее внимание будет уделено результатам работ в области ЯМР и колебательной спектроскопии, а также электронографическому исследованию структуры фторидов фосфора.

1. Спектры ЯМР ^{31}P и ^{19}F

Спектры ЯМР ^{31}P и ^{19}F фторидов трехкоординационного фосфора. Фториды C_2H_5PFX ($X = F, Cl, OC_3H_7$ -изо) были одними из первых фосфорорганических соединений, подвергнутых исследованию с помощью спектров ЯМР ^{31}P . К сожалению, авторами этой работы ¹⁴⁵ была допущена ошибка и названным соединениям были приписаны спектральные характеристики фторидов фосфора более высокой координации. Лишь спустя восемь лет ¹⁴⁶ была доказана ошибочность первоначально полученных результатов, а позднее ^{24-29, 33, 41, 49-52, 147} были определены истинные параметры спектров ЯМР ^{31}P и ^{19}F для этих типов соединений (см. табл. 1), обладающих, как оказалось, аномально низкими величинами δ_p , которые опровергают теорию «групповых сдвигов» ¹⁴⁵.

К настоящему времени накоплен довольно большой экспериментальный материал, располагающий знанием величин δ_p , δ_F и J_{P-F} примерно для ста фторидов P^{III} . Однако этот материал до сих пор не удалось использовать при разработке теоретических аспектов проблемы экранирования и спин-спинового взаимодействия в ряду рассматриваемых соединений. Решение этих вопросов осложняется тем обстоятельством, что отсутствуют сколько-нибудь явно выраженные закономерности в изменениях величин δ_p , δ_F и J_{P-F} с изменением структуры соединений. Лишь в узких рядах ближайших производных, где изменение структуры, по всей видимости, не связано с существенным изменением углов и длин связей, удается обнаружить более или менее выраженную обратную (например, для соединений 15-19, табл. 1), а порой и прямую (табл. 1, соед. 8-10, 12, 13) зависимость между величинами δ_p и суммой электроотрицательностей заместителей. Однако при рассмотрении более широких рядов соединений, например, фторидов типа XPF_2 (табл. 1, соед. 1-13) и $XYPF$ (табл. 1, соед. 14-24) эта зависимость нарушается, что связано, по-видимому, со значительными колебаниями величин валентных углов внутри рядов этих соединений.

В широком диапазоне изменяются не только величины δ_p , но и химические сдвиги ядер ^{19}F . Так, для соединений типа $RPFX$ (табл. 1, соед. 12-19) диапазон изменений δ_p составляет ~ 90 м. д., а химические сдвиги δ_F изме-

ТАБЛИЦА 1

Параметры спектров ЯМР ^{31}P и ^{19}F различных групп соединений трехкоординационного фосфора *

№ п/п	Соединение	δ_{P} , м. д.	δ_{F} , м. д.	$J_{\text{P}-\text{F}}$, Гц	Σ_{χ}	Ссылка на литературу	№ п/п	Соединение	δ_{P} , м. д.	δ_{F} , м. д.	$J_{\text{P}-\text{F}}$, Гц	Σ_{χ}	Ссылки на литературу	
1	PF_3	—97	464	1405	11,7	1	14	$\text{CH}_3\text{PF}(\text{NR}_2)$	~—165	~540	~920	~8,53	33,38	
2	ROPF_2	—110	~479	~1290	~10,3	1	15	$(\text{CH}_3)_2\text{PF}$	—185	626	823	8,44	30,33	
3	CCl_3PF_2	—131	518	1285	10,64	1	16		(—187)		(830)			
4	CNPF_2	—140	519	1267	11,64	6	17	$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PF}$	—182	—	820	8,45	33	
5	R_2NPF_2	—144	495	1194	10,16	1,14	18	$\text{CH}_3(\text{OR})\text{PF}$	~—214	~530	~1120	8,70	33,35,41	
6	CF_3PF_2	—158	536	1250	11,26	1	19	$\text{CH}_3(\text{SR})\text{PF}$	~—214	~580	~960	8,56	33,42	
7	ClPF_2	—176	468	1390	10,80	1		$\text{CH}_3(\text{Cl})\text{PF}$	—240	—	1040	9,17	33	
8	$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{PF}_2$	—197	—	1118	—	26	20	$(\text{RO})_2\text{PF}$	~—130	495	1215	~8,96	1,14	
9	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{PF}_2$	—206	521	1099	10,24	26	21	$\text{RO}(\text{R}_2\text{N})\text{PF}$	~—151	~500	~1125	~8,80	14	
10	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{PF}_2$	—224	527	1191	—	26	22	$(\text{R}_2\text{N})_2\text{PF}$	~—151	~530	~1050	~8,60	14	
11	$\text{F}_2\text{P}-\text{PF}_2$	~—226	—	1130	—	6	23	Cl_2PF	—224	487	1320	9,90	1	
12	$\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2$	—245	533	1162	10,08	33	24	Br_2PF	—255	500	1301	9,30	148,149	
13	CH_3PF_2	—251	522	1157	10,07	1,29								

* Химические сдвиги δ_{P} приведены относительно H_3PO_4 , а δ_{F} — относительно F_2 .

няются в диапазоне $522 \div 626$ м. д. При этом экранировка ядер ^{31}P в зависимости от значения X изменяется в последовательности $\text{F} < \text{Cl} < \text{OR} \approx \approx \text{SR} < \text{R} < \text{NR}_2$ не совпадающей с последовательностью изменений величин δ_F в этих же соединениях (экранирование ядер ^{19}F изменяется в порядке: $\text{OR} < \text{F} < \text{NR}_2 < \text{SR} < \text{R}$). Величины констант $J_{\text{P}-\text{F}}$ увеличиваются в ряду $\text{R} < \text{NR}_2 < \text{SR} < \text{Cl} < \text{OR} < \text{F}$, не совпадающем ни с порядком изменений величин δ_{P} , ни δ_F .

В заключение необходимо отметить, что ядра ^{31}P во фторидах P^{III} , как правило, экранированы в значительно меньшей степени, чем в соответствующих производных с P^{IV} или P^{V} в молекуле, тогда как ядра ^{19}F , наоборот, более экранированы [во фторидах P^{III} , чем в соединениях P^{IV} . Благодаря этим особенностям фториды P^{III} зачастую легко идентифицировать с помощью спектров ЯМР ^{31}P и ^{19}F не только в индивидуальном состоянии, но и в смеси с соединениями фосфора более высокой координации.

ЯМР ^{31}P и ^{19}F комплексных соединений. Недавно опубликована интересная работа⁶⁰, посвященная результатам исследований методом ЯМР ^{31}P и ^{19}F комплексных соединений, содержащих фториды P^{III} в качестве лигандов. В работе приведен обширный экспериментальный материал и сделан анализ возможных факторов, влияющих на изменение параметров спектров ЯМР при переходе от свободных лигандов к комплексным соединениям. В комплексах наблюдается разэкраннрование ядер ^{31}P по сравнению со свободными лигандами ($\Delta\delta_{\text{P}} = 6 \div 55$ м. д.); менее экранированными становятся и ядра ^{19}F ($\Delta\delta_{\text{F}} = 17 \div 46$ м. д.). Величины констант $J_{\text{P}-\text{F}}$, за редким исключением, меньше в комплексах, чем в свободных лигандах. Замечено также, что чем более экранированы ядра ^{31}P в свободных лигандах и комплексах, тем меньше $\Delta\delta_{\text{F}}$ при комплексообразовании.

Анализ этих данных привел авторов⁶⁰ к заключению, что при комплексообразовании увеличивается парамагнитный вклад в константы экранирования ядер ^{31}P и ^{19}F , и этот вклад больше в случае комплексов молибдена, чем никеля. Часть этого вклада появляется благодаря $d_{\pi}-d_{\pi}$ -связыванию между атомом фосфора и металлом (Mo, Ni). Существенную роль должно играть и изменение гибридизации атома фосфора, сопровождающее комплексообразование. Однако отсутствие данных по величинам валентных углов и длин связей, как в исходных фосфорсодержащих продуктах, так и в комплексах, не дает возможности серьезно обсудить эту проблему. Ясно лишь, что уменьшение s -характера связи $\text{P}-\text{F}$, которое должно наблюдаться при комплексообразовании, будет приводить к уменьшению констант $J_{\text{P}-\text{F}}$ в комплексах (и это действительно наблюдается в подавляющем большинстве исследованных соединений). По мнению авторов, поляризация неподеленной пары электронов центрального атома свободного лиганда несимметричным полем заместителей должна способствовать разэкраннрованию ядер ^{31}P в соединениях XPF_2 или X_2PF . Этот эффект должен значительно слабее проявляться в комплексах, так как «неподеленная» пара в них уже связана и поэтому менее подвержена поляризации.

ЯМР фторидов четырехкоординационного фосфора. До последнего времени данные по параметрам спектров ЯМР ^{31}P и ^{19}F фторидов P^{IV} были весьма ограничены (в обзорной работе¹ от 1965 г. приведены спектральные характеристики 40 соединений). За истекший небольшой период были определены характеристики еще ~ 80 соединений, в том числе тион-производных $\text{SPF}_n\text{X}_{3-n}$ ($n = 1 \div 3$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NCS}, \text{H}, \text{NR}_2, \text{SR}, \text{OR}$),^{12, 64, 68, 150-152} изоцианатов и изотиоцианатов фторфосфорных кислот⁶⁸, фосфазофторидов^{153, 154}, смешанных галогенидов XPOFHal ¹⁴, ($\text{X} = \text{R}, \text{NR}_2, \text{Hal}; \text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$)^{14, 50, 155}, а также большого числа фторфосфатов^{66, 147, 148} и фторфосфонатов^{156, 157}.

ТАБЛИЦА 2

Параметры спектров ЯМР ^{31}P и ^{19}F соединений типа $\begin{array}{c} \text{X} \\ \diagup \\ \text{Y} \end{array} \text{POF}$ в сопоставлении с суммой электроотрицательностей X и Y *

№ п/п	Соединение		δ_p , м. д.	δ_F , м. д.	$J_{\text{P}-\text{F}}$, Гц	$\alpha_{\text{X}} + \alpha_{\text{Y}}$	№ п/п	Соединение		δ_p , м. д.	δ_F , м. д.	$J_{\text{P}-\text{F}}$, Гц	$\alpha_{\text{X}} + \alpha_{\text{Y}}$
	X	Y						X	Y				
R_2POF													
1	CH_3	CH_3	-66,7	495	968	4,54	14	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	9,2	512	963	5,06
2	CH_3	C_4H_9	-65,2	502	975	4,55	15	$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$	$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$	9,0	513	969	—
3	C_2H_5	C_6H_5	-53,4	507	1014	4,77	16	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	20,3	509	997	5,36
4	$\text{C}_3\text{H}_7\text{-}i$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{-}i$	-78,2	529	1069	4,56	17	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	-26,6	—	1127	4,92
5	C_6H_5	C_6H_5	-40,5	—	1020	4,98	18	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	-23,9	—	954	4,80
$\text{Hal}(\text{R})\text{POF}$, $\text{Hal}(\text{RO})\text{POF}$, $\text{Hal}(\text{R}_2\text{N})\text{POF}$, Hal_2POF													
$\text{R}(\text{RO})\text{POF}$													
6	CH_3	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	-26	490	1035	~4,8	19	F	CH_3	-27,4	491	1093	6,17
7	C_2H_5	CH_3O	-32,9	501	1078	4,96	20	F	C_2H_5	-29,2	—	1130	6,18
8	C_2H_5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	-33,1	498	1056	4,81	21	F	ClCH_2	-12,0	—	1142	6,37
9	$\text{CH}_2=\text{CH}$	$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$	-15,5	497	1031	~4,9	22	Cl	ClCH_2	-32,0	490	1014	5,47
10	C_6H_5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	-14,9	495	1031	5,02	23	OH	CH_3	-32,2	490	1014	5,78
$\text{R}(\text{RS})\text{POF}$													
11	CH_3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$	-61,5	472	1064	4,66	24	F	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	20,9	—	1015	6,43
12	C_2H_5	CH_3S	-67,0	484	1066	4,73	25	F	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	27,1	—	1030	6,58
13	$\text{C}_3\text{H}_7\text{-}i$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$	-74,0	—	1107	4,67	26	Cl	CH_3O	5,4	477	1110	5,68
							27	F	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$	3,6	—	1004	6,26
							28	F	—	35,5	523	1080	7,80
							29	F	Cl	15,0	477	1138	6,90
							30	OH	OH	8,0	504	954	7,02

* Химические сдвиги δ_p приведены относительно H_3PO_4 , а δ_F относительно F_2 . Данные взяты из работы ¹⁵⁴.

В работе¹⁵⁶, в которой приведены спектральные характеристики ~30 новых и большого числа исследованных ранее соединений типа XYPOF было отмечено, что все соединения распадаются на три группы, внутри каждой из которых химические сдвиги δ_P и δ_F линейно увеличиваются с ростом суммы электроотрицательностей заместителей X и Y. В первую группу могут быть выделены молекулы с X = F, Cl или OH (табл. 2, соед. 1–18); во вторую с X = F, Cl, OH (табл. 2, соед. 20–27); и в третью с X и Y = F, Cl, OH (табл. 2, соед. 28–30). В каждой группе, за исключением фторангидридов диалкилфосфиновых кислот наблюдается симметричность в изменении δ_P и δ_F . Наличие подобных групп, возможно, обусловлено малым изменением валентных углов внутри каждой серии соединений.

В целом, существующие ныне методы квантово-химического расчета параметров спектров ЯМР ^{31}P и ^{19}F не позволяют произвести количественную оценку величин δ_P и δ_F . Более того, в настоящее время отсутствует даже общая точка зрения на основные факторы, обуславливающие изменения величин химических сдвигов в рассматриваемых соединениях (см., например, работы^{158–161}).

ЯМР фторидов пятоординационного фосфора. В ряду фосфорсодержащих продуктов фториды P^V представляют собой один из наиболее интересных объектов для исследования методом ЯМР спектроскопии на ядрах ^{31}P и ^{19}F . Однако теоретические аспекты экранирования и спин-спинового взаимодействия для этих соединений разработаны еще в меньшей степени, чем для фторидов P^{III} и P^{IV} , что определяет важность поиска чисто эмпирических закономерностей в изменениях параметров спектров ЯМР ^{31}P и ^{19}F для различных групп этих соединений.

К настоящему времени количество исследованных методом ЯМР фторидов P^V перевалило за сто. При этом исследовано большинство реально мыслимых структур от X_2PF_4 до X_4PF , для которых спектральные данные, за редким исключением, удовлетворительно интерпретируются в рамках тригонально-бипирамидальной модели. К числу таких исключений относятся, в частности, спектральные характеристики некоторых аддуктов фторидов P^{III} с галогенами (табл. 3), исследованных в самое последнее время^{13, 16, 17, 45, 162}.

Несмотря на внешнюю общность структуры, рассматриваемые соединения (табл. 3) дают необычайно большой диапазон изменений δ_P (+110–80 м. д.); в своем большинстве имеют очень низкие величины δ_F и непривычно большие для аксиальных атомов фтора величины констант J_{P-F} . С помощью низкотемпературных спектров ЯМР ^{19}F была, однако, доказана тригонально-бипирамидальная конфигурация (с аксиальным расположением двух атомов фтора) соединений 1,2¹⁶² и 3–13¹³ (табл. 3) (аксиальное расположение атомов фтора для соединений типа $R_2NPF_2 \cdot Hal_2$ подтверждено исследованием спектров ЯМР ^{19}F веществ 5,11 при различных температурах). Учитывая близость спектральных характеристик, к той же молекулярной модели могут быть отнесены и соединения 21–31. Вещества 14–20, учитывая, в особенности, их очень низкие величины δ_P , имеют, скорее всего, ионную структуру.

Другой неожиданный и, на первый взгляд, противоречащий тригонально-бипирамидальной модели молекул результат получен при исследовании структуры трифторфосфоранов $RPF_3(NHR')$ ^{13, 40, 125, 128, 163}. Как впервые было показано на примере метилизобутиламино трифторфосфорана⁴⁰, соединения этого типа дают в спектрах ЯМР ^{19}F картину, свидетельствующую о магнитной неэквивалентности всех трех атомов фтора в молекуле, тогда как спектры резонанса фтора исследованных ранее трифторфосфоранов X_2PF_3' указывали на взаимодействие ядер фосфора

ТАБЛИЦА 3

Параметры спектров ЯМР ^{31}P и ^{19}F аддуктов 1:1 фторидов P^{111} с галогенами

№ п/п	Соединение	$^*\delta_{\text{P}}$, м. д.	$^*\delta_{\text{F}_a}$, м. д.	$^*\delta_{\text{F}_9}$, м. д.	$J_{\text{P}-\text{F}_a}$, cps	$J_{\text{P}-\text{F}_9}$, cps	$J_{\text{F}-\text{F}}$, cps	Ссылки на литературу
1	$\text{PF}_3 \cdot \text{Cl}_2$	—	364	472	1023	1085	142	162
2	$\text{PF}_3 \cdot \text{Br}_2$	—	327	465	1141	1143	124	162
3	$(\text{CH}_3)_2\text{NPF}_2 \cdot \text{Cl}_2$	+44	381	—	960	—	—	16, 17
4	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NPF}_2 \cdot \text{Cl}_2$	+42	375	—	962	—	—	17
5**		—	378/383	—	945	—	—	13.
6		+48	388	—	970	—	—	13.
7		+46	—	—	950	—	—	13.
8	$(\text{CH}_3)_2\text{NPF}_2 \cdot \text{Br}_2$	+103	354	—	1020	—	—	17
9	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NPF}_2 \cdot \text{Br}_2$	+108	356	—	1025	—	—	17
10	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NPF}_2 \cdot \text{Br}_2$	—	355	—	1030	—	—	13.
11**		—	352/356	—	1050	—	45	13.
12		—	353	—	1050	—	—	13.
13		+110	—	—	1030	—	—	17
14***	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{PF} \cdot \text{Cl}_2$	-40	480	—	1135	—	—	13, 17
15***	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{PF} \cdot \text{Br}_2$	-32	489	—	1130	—	—	13, 17
16***	$(\text{CH}_3)_2\text{N}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]\text{PF} \cdot \text{Br}_2$	—	491	—	1130	—	—	13
17***	$\text{CH}_3[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]\text{PF} \cdot \text{Cl}_2$	—	479	—	1122	—	—	13, 17
18***	$\text{C}_6\text{H}_5[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]\text{PF} \cdot \text{Cl}_2$	-67	486	—	1150	—	—	13, 17
19***	$\text{CH}_3[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]\text{PF} \cdot \text{Br}_2$	-80	473	—	1164	—	—	13, 17
20***	$\text{C}_6\text{H}_5[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]\text{PF} \cdot \text{Br}_2$	-57	—	—	1200	—	—	13, 17
21	$\text{CH}_3\text{OPF}_2 \cdot \text{Cl}_2$	—	378	—	960	—	—	13, 21
22	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OPF}_2 \cdot \text{Cl}_2$	—	376	—	910	—	—	13, 21
23	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OPF}_2 \cdot \text{Cl}_2$	+35	374	—	1020	—	—	13, 21
24	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OPF}_2 \cdot \text{Br}_2$	+96	345	—	1025	—	—	13, 21
25		—	375	—	915	—	—	13, 21.
26		—	373	—	930	—	—	13, 21.
27		—	379	—	940	—	—	13, 21.
28		—	345	—	975	—	—	13, 21.
29	$\text{CH}_3\text{PF}_2 \cdot \text{Cl}_2$	—	356	—	980	—	—	13
30	$\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2 \cdot \text{Cl}_2$	—	377	—	965	—	—	13
31	$\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2 \cdot \text{Br}_2$	—	348	—	1000	—	—	13.

* Величины δ_{P} приведены относительно H_3PO_4 , а δ_{F} — относительно F_2 .** Аксидальные фторы магнитно неэквивалентны (температура съемки -50°).*** Величины δ_{P} и $J_{\text{P}-\text{F}}$ отнесены к аксиальным атомам фтора произвольно.

с двумя магнитно-эквивалентными (аксиальными) и одним отличным от первых двух ядрами ^{19}F . Более детальное исследование спектров ЯМР ^{19}F и ^{31}P трифторфосфоранов $\text{RPF}_3(\text{NHR}')$ показало^{13, 125, 128, 163}, что сигналы от этих соединений в спектрах резонанса фтора также могут быть разделены на сигналы от экваториального и двух аксиальных атомов фтора благодаря тому обстоятельству, что в обычных условиях ядра ^{31}P «не чувствуют» неэквивалентность двух менее экранированных (аксиальных) атомов фтора и сохраняют нормальную картину спектра ЯМР ^{31}P . Неэквивалентность аксиальных атомов фтора «не чувствуют» и экваториальные атомы фтора.

В дальнейшем было установлено^{13, 164}, что магнитно-неэквивалентные аксиальные атомы фтора содержат не только трифторфосфораны с NHR -группой у атома фосфора, но и фторфосфораны, содержащие NR^1R^2 - или SR -группы. Есть основания полагать, что причиной подобного явления служит сравнительно большая величина энергии барьера внутреннего вращения вокруг связей $\text{P}-\text{N}$ и $\text{P}-\text{S}$ ^{13, 163, 164}.

С помощью спектров ЯМР ^{19}F за последнее время был исследован большой ряд фторфосфоранов, содержащих RO - и RS -группы при атоме фосфора (см. табл. 4). Соединения этого типа в большинстве случаев неустойчивы, и по этой причине их спектральные характеристики имеют особо важное значение для идентификации вновь получаемых продуктов. Из приведенных в табл. 4 данных следует, что соединения этого типа характеризуют положительные значения химических сдвигов δ_F , превышающие 1000 гц значения констант спин-спинового взаимодействия $J_{\text{P}-\text{F}_9}$ и большие колебания значений $J_{\text{P}-\text{F}_a}$ (от 690 до 970 гц). Обращает на себя внимание заметное увеличение экранирования аксиальных атомов фтора при переходе от фторфосфоранов, содержащих $\text{C}-\text{P}$ -связь (табл. 4, соед. 2—6, 9—15) к соединениям с более электроотрицательными заместителями (см., например, соед. 7, 8, 16). Тригонально-бипирамидальную конфигурацию соединений этого типа подтверждают спектры ЯМР трифторфосфоранов (соед. 2, 3, 10—12), содержащих сигналы от двух (аксиальных и экваториальных) групп атомов фтора. В ряде случаев, например, для циклических монофторфосфоранов 20 и 21, вопрос о нахождении фтора в экватории или аксиальном положении бипирамиды остается открытым, так как остались неизвестными величины δ_F , а значения констант $J_{\text{P}-\text{F}}$ все-таки велики, чтобы на основании лишь этих данных приписать фторам аксиальное положение, обычно занимаемое более электроотрицательными заместителями¹⁶⁵. Особо следует отметить спектральные характеристики описанного недавно¹⁶⁶ CH_3OPF_4 (табл. 4, соед. 1): ядра ^{31}P экранированы у него в значительно большей степени, чем у CH_3PF_4 , PF_6^- и почти в той же мере, как у BrPF_4 ⁹⁸; величина δ_F занимает среднее положение между теми же параметрами у CH_3PF_4 и PF_5^- (но ближе к последнему); а константа $J_{\text{P}-\text{F}}$ значительно меньше, чем у вышеперечисленных соединений.

За исключением фенилтрифторомоногидрида фосфора¹⁶⁷, для всех остальных гидридов PV параметры спектров ЯМР были приведены в работах, опубликованных после 1964 г. За истекшее время методом ЯМР-спектроскопии исследовано ~ 15 соединений, принадлежащих к структурам различного типа, начиная от HPF_4 и H_2PF_3 и кончая гидридами XYRHF_2 (где X и Y отличные от фтора заместители). Параметры (табл. 5) и характер спектров ЯМР ^{31}P и ^{19}F исследованных гидридов фосфора указывают на их пятикоординационную структуру и хорошо интерпретируются в рамках тригонально-бипирамидальной модели. Для соединений характерны положительные величины химических сдвигов

ТАБЛИЦА 4

Параметры спектров ЯМР ^{31}P и ^{19}F фторфосфоранов, содержащих RO- и RS-группы у атома фосфора

№ п/п	Соединение	δ_{P} , м. д.	δ_{F_a} , м. д.	δ_{F_3} , м. д.	$J_{\text{P}-\text{F}_a}$, гц	$J_{\text{P}-\text{F}_3}$, гц	$J_{\text{F}-\text{F}}$, гц	Ссылка на литературу
1	CH_3OPF_4	+65	498	—	—	870	—	166
2	$\text{CH}_3\text{PF}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)$	—	456	502	840	990	64	131
3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{PF}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)$	—	460	500	855	1010	62	131
4	$\text{CH}_3\text{PF}_2(\text{OC}_6\text{H}_5)$	—	448	—	825	—	—	132
5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$	—	465	—	829	—	—	132
6	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PF}_2(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$	—	463	—	797	—	—	132
7	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PF}_2$	—	503	—	706	—	—	112
8	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PF}_2$	—	503	—	721	—	—	112
9	$\text{CH}_3\text{PF}_2(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$	+15	—	—	690	—	—	131
10	$\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_3(\text{SCH}_3)$	—	445	502	942	1042	60	132
11**	$\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_3(\text{SC}_2\text{H}_5)$	+21	446	501	938	1049	59	132, 164
12	$\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_3(\text{SC}_6\text{H}_5)$	—	444	501	970	1060	60	132
13	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PF}_2(\text{SCH}_3)$	—	455	—	760	—	—	132
14	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PF}_2(\text{SC}_2\text{H}_5)$	—	455	—	752	—	—	132
15	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PF}_2(\text{SC}_6\text{H}_5)$	—	456	—	796	—	—	132
16	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{S})_3\text{PF}_2$	—	502	—	713	—	—	112
17	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NPF}_2(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$	+31	437	—	845	—	—	13
	$\text{F} \quad \text{O}-\text{C}-\text{CH}_3$							
18	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{P} \quad \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{F} \end{array} \quad \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	+28	471	—	785	—	—	47
19	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{P} \quad \begin{array}{c} \diagup \\ \text{F} \end{array} \quad \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O}-\text{C}(\text{CF}_3)_2 \end{array}$	+50	489	—	810	—	—	19
20	$\text{CH}_3\text{O} \quad \begin{array}{c} \diagup \\ \text{F}-\text{P} \end{array} \quad \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{O}-\text{C}(\text{CF}_3)_2 \end{array}$	+81	—	—	915	—	—	19
21	$\text{CH}_3\text{O} \quad \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}_3\text{H}_7\text{O} \end{array} \quad \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{F}-\text{P} \end{array} \quad \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O}-\text{C}(\text{CF}_3)_2 \end{array}$	+83	—	—	930	—	—	19
	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O} \quad \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O}-\text{C}(\text{CF}_3)_2 \end{array}$							

* Химические сдвиги δ_{P} приведены относительно H_3PO_4 , а δ_{F} — относительно F_2 .

** При -50° аксиальные атомы фтора обнаруживают магнитную неэквивалентность: δ_{F_a} 450 м. д.,

δ_{F_a} 442 м. д., $J_{\text{P}-\text{F}_a}$ 940 гц, $J_{\text{P}-\text{F}_a}$ 1030 гц^{13, 164}. В соединениях, содержащих RO-группы, подобное явление наблюдать не удается¹³.

δ_{P} , достигающие +70 м. д. для гидридов $\text{RO}(\text{R}'\text{NH})\text{PHF}_2$ (табл. 5, соед. 13), и весьма большие численные значения констант $J_{\text{P}-\text{H}}$, превышающие более чем на 100 гц величины констант $J_{\text{P}-\text{F}_a}$. Наблюдаются, кроме того, тенденция к увеличению констант $J_{\text{P}-\text{H}}$ с ростом суммы электроотрицательностей заместителей у атома фосфора.

2. Электронографические исследования

Электронографическое исследование структуры PF_5 , CH_3PF_4 и $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$ выполнили в 1965 г. Бартелл и Хансен¹⁶⁵. В результате была подтверждена тригонально-бипирамидальная структура молекул и сде-

ТАБЛИЦА 5

Параметры спектров ЯМР³¹Р и ¹⁹Ф гидридов пятикоординационного фосфора *

№ п/п	Соединение	δ_P , м. д.	δ_{F_a} , м. д.	δ_{F_9} , м. д.	J_{P-F_9} , гц	J_{P-F_9} , гц	J_{P-H} , гц	J_{F-F} , гц	$\frac{J_{H-F_9}}{J_{H-F_a}}$	Ссылки на литературу
1**	HPF ₄	+53,6	~480***		~980***		1100	—	91	67,137
2**	H ₂ PF ₃	+24	401	484	770	824	841	—	80	67,137
3	CH ₃ PHF ₃	+10	446	530	795	965	850	19	120/30	42,139,140
4	C ₂ H ₅ PHF ₃	—			810	976	862	22,7	121/30	139
5	CH ₃ PHF ₂ Cl	—	446	—	785	—	—	—	121	42
6	CH ₃ PHF ₂ [N(C ₂ H ₅) ₂]	—	469	—	832	—	—	—	132	42
7	CH ₃ PHF ₂ (HNC ₄ H ₉ -i)	+44,5	—	—	622	—	760	—	—	37,38
8	CH ₃ PHF ₂ (HNCH ₂ -CH=CH ₂)	+42	—	—	609	—	739	—	—	37,38
9	CH ₃ PHF ₂ (OC ₂ H ₅)	+20	—	—	757	—	850	—	—	34,35
10	CH ₃ PHF ₂ (OC ₃ H ₇ -i)	—	452	—	725	—	—	—	120	34,35
11	—NH-PHF ₂ (CH ₃)	+44	—	—	610	—	780	—	120	143
12	—NH-PHF ₂ (CH ₃)	—								
12	CH ₃ C ₆ H ₄ PHF ₃	+30	$\Delta\delta_F$ 53 м. д.		815	950	—	34	118/34	13,40
13	CH ₃ O(C ₂ H ₅ NH)PHF ₂	+70	490	—	670	—	818	—	122	14
14	(CH ₃) ₂ N(C ₂ H ₅ NH)PHF ₂	—	488	—	712	—	—	—	127	14
15	(CH ₃) ₂ PHF ₂	+31,7	458	—	535	—	733	—	98	140

* Химические сдвиги δ_P приведены относительно H₃PO₄, а δ_F относительно F².** Спектры ЯМР дейтерированных производных приведены в работе*⁷.

*** Аксидальные и экваториальные атомы фтора неразличимы.

ланы следующие важные выводы: 1) более электроотрицательные заместители занимают вершины бипирамиды, 2) аксиальные связи полярнее и длиннее экваториальных и 3) замещение атомов фтора на алкильные или другие менее электроотрицательные заместители приводит к увеличению разности $r_a - r_s$. Полученные результаты могут быть удовлетворительно объяснены как с помощью модели Рандла¹⁶⁸⁻¹⁷⁰, допускающей, что аксиальные связи являются трехцентровыми с порядком связи $\sim 1/2$, так и с помощью модели Гиллеспи¹⁷¹⁻¹⁷⁴, основанной на том, что стереохимию молекулы определяет отталкивание электронных пар. Отдать предпочтение какой-либо из моделей трудно, ибо, как это отметил Бартелл¹⁷⁵, они обе требуют дополнительных допущений для объяснения всех отмеченных деталей пятикоординационной структуры.

3. Колебательные спектры

Колебательная спектроскопия также была довольно широко использована для анализа структуры фторидов фосфора. Наиболее существенные результаты получены при использовании колебательных спектров для решения структурных задач в области фторидов пятикоординационного фосфора. ИК- и КР-спектры H_2PF_4 ^{67, 137}, H_2PF_3 ^{67, 137, 138} и фторфосфоранов $(\text{CH}_3)_n\text{PF}_{5-n}$ ($n=1 \div 3$)¹⁷⁶ были интерпретированы в согласии с тригонально-бипирамидальной моделью молекул, в которой менее электроотрицательные заместители занимают экваториальные позиции. Было обнаружено, что в парах все соединения мономерны, тогда как в жидким состоянии для RPH_2F_3 имеет место ассоциация за счет водородных связей. Интересно, что гидрид HPF_4 в жидким состоянии либо ассоциирован в значительно меньшей степени, либо вовсе не ассоциирован.

Исследование с помощью колебательных спектров гидридов фосфора различной координации показало, что частоты валентных колебаний Р—Н проявляются в широком интервале от 2233 (в HPF_2^{23}) до 2545 cm^{-1} (в H_2PF_3). Наиболее существенно частоты $\nu_{\text{Р}-\text{Н}}$ и симметрично с ними величины констант $J_{\text{Р}-\text{Н}}$ изменяются при переходе от фторидов Р^{III} к четырех- и пятикоординационным соединениям (для $\text{HPF}_2^{23} \nu_{\text{Р}-\text{Н}} = 2233 \text{ см}^{-1}$, $J_{\text{Р}-\text{Н}} = 182 \text{ гц}$; для $\text{HPOF}_2^{64} \nu_{\text{Р}-\text{Н}} = 2500 \text{ см}^{-1}$, $J_{\text{Р}-\text{Н}} = 844 \text{ гц}$; для $\text{HPF}_4^{67} \nu_{\text{Р}-\text{Н}} = 2485 \text{ см}^{-1}$, $J_{\text{Р}-\text{Н}} > 1000 \text{ гц}$). Внутри групп соединений четвертой и пятой координации наблюдается тенденция к увеличению $\nu_{\text{Р}-\text{Н}}$ и $J_{\text{Р}-\text{Н}}$ с ростом электроотрицательности заместителей у атома фосфора (например: при переходе от HPSF_2^{20} к HPOF_2^{20} частоты $\nu_{\text{Р}-\text{Н}}$ и константы $J_{\text{Р}-\text{Н}}$ увеличиваются соответственно на 42 cm^{-1} и 119 гц, а при переходе от HPF_4^{67} к $\text{RPHF}_3^{40, 139}$ на $\sim 40 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 150 \text{ гц}$).

ТАБЛИЦА 6

Величины констант спин-спинового взаимодействия $J_{\text{Р}-\text{F}_a}$ и частоты валентных колебаний Р—F в сопоставлении с длиной связи Р—F_a для фторфосфоранов $\text{X}_n\text{PF}_{5-n}$

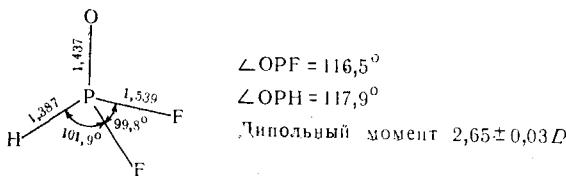
№ п/п	Соединение	$\nu_{\text{Р}-\text{F}}$, см^{-1}	ν_{as} , см^{-1}	Среднее значение	$J_{\text{Р}-\text{F}_a}$, гц	Длина связи Р—F _a , Å
1	PF_5	640	945	793	—	1,577
2	CH_3PF_4	596	843	720	—	1,612
3	$(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$	540	755	648	772	1,643
4	$(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$	500	670	585	541	—

* Данные взяты из работы¹⁷⁶.

В ряде работ¹⁷⁶ показано, что с увеличением суммы электроотрицательностей заместителей для фторфосфоранов ряда X_nPF_{6-n} ($n = 0 \div 3$) происходит укорочение связей $P - F_a$, сопровождающееся ростом частот симметричных и антисимметричных колебаний ν_{P-F_a} (см. табл. 6).

Такая же зависимость между суммой электроотрицательностей заместителей и частотами ν_{P-F} наблюдается и для некоторых рядов соединений четырехкоординационного фосфора^{148,149} (основной материал по колебательным спектрам фторидов PIV содержит работы^{148,149,177-184}).

Здесь уместно отметить, что совсем недавно¹⁸⁵ с помощью микроволнового спектра для $HPOF_2$ найдены следующие параметры:



Для решения структурных задач в области фторидов PIV колебательная и, тем более, микроволновая спектроскопия привлекались весьма редко, число и значимость работ за интересующий нас период здесь довольно ограничены¹⁸⁶⁻¹⁸⁸.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Schmutzler, Adv. in fluorine Chem., 5, 31 (1965).
2. F. Ołstowski, Am. pat. 3248172 (1962); C. A., 64, 19040f (1966).
3. R. Cavell, J. Chem. Soc., 1964, 1992.
4. R. Rudolph, J. Morse, R. Ragg, Inorg. Chem., 5, 1464 (1966).
5. J. Morse, R. Ragg, Inorg. Synt., 10, 147 (1967).
6. R. Rudolph, R. Taylor, R. Ragg, J. Am. Chem. Soc., 88, 3729 (1966).
7. A. Finch, Canad. J. Chem., 37, 1793 (1959); G. Harris, D. Raupne, Quart. Rev., 15, 173 (1961).
8. M. Lustig, J. Ruff, O. Colbigni, J. Am. Chem. Soc., 88, 3875 (1966).
9. H. Roessky, Chem Ber., 100, 2142 (1967).
10. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 69, 2495 (1947).
11. M. Lustig, W. Hill, Inorg. Chem., 6, 1448 (1967).
12. M. Lustig, Там же, 7, 2054 (1968).
13. Г. И. Дрозд, С. З. Ивин, В. В. Шелученко, М. А. Сокальский, М. А. Ландау, С. С. Дубов, IV Конф. по химии и применению фосфорорганических соединений, Казань, 1969.
14. Г. И. Дрозд, М. А. Сокальский, В. В. Шелученко, М. А. Ландау, С. З. Ивин, ЖВХО им. Менделеева, 14, 592 (1969).
15. Ж. М. Иванова, ЖХХ, 35, 164 (1965).
16. К. Конр, R. Ragg, Inorg. Chem., 7, 46 (1968).
17. Г. И. Дрозд, М. А. Сокальский, В. В. Шелученко, М. А. Ландау, С. З. Ивин, ЖХХ, 39, 936 (1969).
18. J. Clipse, K. Cohn, Inorg. Chem., 7, 2067 (1968).
19. Г. И. Дрозд, С. З. Ивин, ЖХХ, 39, 1179 (1969).
20. А. А. Петров, Н. А. Разумов, Ж. Л. Евтиков, Там же, 37, 1410 (1967).
21. Г. И. Дрозд, С. З. Ивин, Там же, 38, 1907 (1968); 40, 502 (1970).
22. J. Nixon, Chem. Commun., 1967, 669.
23. R. Rudolph, R. Ragg, Inorg. Chem., 4, 1339 (1965).
24. R. Rudolph, R. Ragg, J. Am. Chem. Soc., 89, 1621 (1967).
25. В. Н. Кулакова, Ю. М. Зиновьев, Л. З. Соборовский, ЖХХ, 29, 3957 (1959).
26. Г. И. Дрозд, С. З. Ивин, В. В. Шелученко, Б. И. Тетельбаум, Г. М. Луганский, А. Д. Варшавский, ЖХХ, 37, 1343 (1967).
27. Г. И. Дрозд, С. З. Ивин, В. В. Шелученко, ЖВХО им. Менделеева, 12, 472 (1967).
28. Г. И. Дрозд, С. З. Ивин, В. В. Шелученко, Б. И. Тетельбаум, ЖХХ, 37, 958 (1967).
29. F. Seel, K. Rudolph, R. Budenz, Ztschr. anorg. allg. Chem., 341, 196 (1965).

30. F. Seel, K. Rudolph, W. Gomble, *Angew. Chem.*, **79**, 686 (1967).
31. R. Schmitzler, *Chem. Ber.*, **98**, 552 (1965).
32. Г. И. Дрозд, С. З. Ивин, Авт. свид. СССР, 181111 (1965); Бюл. изобр., 1966, № 9.
33. В. В. Шелученко, С. С. Дубов, Г. И. Дрозд, С. З. Ивин, *ЖСХ*, **9**, 909 (1968).
34. Г. И. Дрозд, С. З. Ивин, В. В. Шелученко, *ЖВХО им. Менделеева*, **12**, 474 (1967).
35. Г. И. Дрозд, С. З. Ивин, В. В. Шелученко, В. Н. Кулакова, *ЖОХ*, **38**, 576 (1968).
36. С. З. Ивин, Ю. М. Зиновьев, В. Н. Кулакова, Г. И. Дрозд, Авт. свид. СССР 182158 (1965); Бюл. изобр., 1966, № 9.
37. Г. И. Дрозд, С. З. Ивин, В. В. Шелученко, Б. И. Тетельбаум, *ЖОХ*, **37**, 957 (1967).
38. Г. И. Дрозд, С. З. Ивин, В. В. Шелученко, Б. И. Тетельбаум, Г. М. Луганский, А. Д. Варшавский, *Там же*, **37**, 1631 (1967).
39. С. З. Ивин, Г. И. Дрозд, Авт. свид. СССР 181109 (1965); Бюл. изобр., 1966, № 9.
40. Г. И. Дрозд, С. З. Ивин, В. В. Шелученко, А. Д. Варшавский, *ЖОХ*, **38**, 567 (1968).
41. Г. И. Дрозд, С. З. Ивин, В. В. Шелученко, Б. И. Тетельбаум, Сб. Радиоспектроскопические и квантовохимические методы в структурных исследованиях, Наука, М., 1967, стр. 204.
42. В. В. Шелученко, Г. И. Дрозд, М. А. Ландау, С. С. Дубов, *ЖСХ*, **11**, 450 (1970).
43. M. Green, R. Hasseldine, B. Illes, D. Rowsell, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 6879.
44. Г. И. Дрозд, С. З. Ивин, В. В. Шелученко, М. А. Ландау, *ЖОХ*, **38**, 1653 (1968).
45. Г. И. Дрозд, М. А. Сокальский, В. В. Шелученко, М. А. Ландау, С. З. Ивин, *Там же*, **39**, 935 (1969).
46. J. Nixon, R. Cavell, *J. Chem. Soc., Supply 2*, **1964**, 5983.
47. Г. И. Дрозд, С. З. Ивин, В. В. Шелученко, *ЖОХ*, **38**, 1906 (1968).
48. В. Н. Кулакова, Ю. М. Зиновьев, Л. З. Соборовский, *Там же*, **39**, 579 (1969).
49. В. Н. Кулакова, Ю. М. Зиновьев, Л. З. Соборовский, *Там же*, **39**, 838 (1969).
50. Г. И. Дрозд, О. Г. Струков, С. З. Ивин, *Там же*, **39**, 1418 (1969).
51. В. Н. Кулакова, Ю. М. Зиновьев, С. П. Макаров, В. А. Шпанский, Л. З. Соборовский, *Там же*, **39**, 385 (1969).
52. Г. И. Дрозд, С. З. Ивин, *Там же*, **39**, 1417 (1969).
53. T. Kruck, *Angew. Chem.*, **79**, 27 (1967).
54. K. Morse, R. Ragg, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 172 (1967).
55. W. Deewer, D. Ritter, *Там же*, **89**, 5073 (1967).
56. A. Burg, J. Street, *Inorg. Chem.*, **5**, 1532 (1966).
57. J. Nixon, *J. Chem. Soc.*, **1967**, 1136.
58. T. Kruck, K. Bauer, W. Lang, *Ber.*, **101**, 138 (1968).
59. O. Glemser, E. Niecke, A. Muller, *Angew. Chem.*, **78**, 593 (1966).
60. G. Reddy, R. Schmitzler, *Inorg. Chem.*, **6**, 823 (1967).
61. R. Clark, J. Hargan, H. Haas, R. Shelin, *Там же*, **7**, 673 (1968).
62. O. Glemser, U. Biermann, *Ber.*, **100**, 1184 (1967).
63. H. Roesky, *Там же*, **101**, 636 (1968).
64. T. Charlton, R. Cavell, *Inorg. Chem.*, **6**, 2204 (1967).
65. T. Charlton, R. Cavell, *Chem. Commun.*, **1966**, 763.
66. T. Charlton, R. Cavell, *Inorg. Chem.*, **7**, 2195 (1968).
67. P. Treichel, R. Goodrich, S. Pierce, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2017 (1967).
68. H. Roesky, *Angew. Chem.*, **79**, 85 (1967).
69. H. Roesky, *Chem. Ber.*, **100**, 2147 (1967).
70. H. Roesky, *Angew. Chem. Int. ed.*, **6**, 61 (1967).
71. Г. И. Деркач, Е. И. Слюсаренко, *ЖОХ*, **37**, 2069 (1967).
72. O. Glemser, U. Biermann, H. Field, *Chem. Ber.*, **100**, 1082 (1967).
73. Ж. М. Иванова, Е. А. Стукало, Г. И. Деркач, *ЖОХ*, **37**, 1144 (1967).
74. D. Marteau, G. Cadby, *Inorg. Chem.*, **5**, 1829 (1966).
75. Г. И. Деркач, А. В. Норбут, *ЖОХ*, **37**, 1364 (1967).
76. M. Lustig, J. Ruff, *Inorg. Chem.*, **6**, 2115 (1967).
77. H. Roesky, *Chem. Ber.*, **100**, 950 (1967).
78. H. Falius, *Там же*, **100**, 1179 (1967).
79. H. Roesky, F. Tebbe, E. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1272 (1967).
80. W. Mahler, *Там же*, **90**, 523 (1968).

81. А. П. Кречков, В. А. Дроздов, И. Ю. Орлова, ЖОХ, **36**, 307 (1966).
 82. А. П. Кречков, В. А. Дроздов, И. Ю. Петров, Там же, **36**, 2014 (1966).
 83. R. Greenhalgh, I. Blanchfield, Canad. J. Chem., **44**, 501 (1966).
 84. В. Г. Песин, И. Г. Витенберг, ЖОХ, **36**, 1268 (1966).
 85. S. Kongpricha, W. Preusse, Inorg. Chem., **6**, 915 (1967).
 86. M. Becke-Geohring, K. Niedenzu, Chem. Ber., **89**, 1771 (1956); **90**, 151 (1957).
 87. R. Clement, L. Benck, Ztschr. anorg. allg. Chem., **287**, 12 (1956).
 88. O. Glemser, H. Roesky, P. Heinze, Angew. Chem., **79**, 723 (1967).
 89. Г. И. Деркач, М. В. Колотило, ЖОХ, **36**, 1437 (1966).
 90. Ж. М. Иванова, Е. С. Леченко, А. В. Кирсанов, Там же, **35**, 1607 (1965).
 91. J. Shreeve, Inorg. nucl. Chem., **30**, 3375 (1968).
 92. Ж. М. Иванова, С. К. Михайлик, Г. И. Деркач, ЖОХ, **38**, 1334 (1968).
 93. В. А. Шокол, В. Ф. Гамалея, Г. И. Деркач, ЖОХ, **37**, 2528 (1966).
 94. H. Boter, G. Berg, Rec. trav. chem., **85**, 919 (1966).
 95. Б. М. Гладштейн, И. П. Кулюлин, Л. З. Соборовский, ЖОХ, **36**, 488 (1966).
 96. M. Lustig, Inorg. Chem., **4**, 104 (1965).
 97. R. Carter, R. Holmes, Там же, **4**, 738 (1965).
 98. R. Rogowski, K. Cohn, Там же, **7**, 2193 (1968).
 99. L. Kolditz, Ztschr. anorg. Chem., **286**, 307 (1956).
 100. T. Kesavadas, D. Rayne, J. Chem. Soc., A, 1967, 1001.
 101. D. Brown, G. Fraser, D. Sharp, Там же, A, 1966, 171.
 102. D. Brown, G. Fraser, D. Sharp, Chem. a. Ind., **1964**, 367.
 103. F. Ramirez, C. Smith, S. Megerson, Tetrahedron Letters, **1966**, 3651.
 104. F. Ramirez, A. Gulati, C. Smith, J. Am. Chem. Soc., **89**, 6283 (1967).
 105. L. Kolditz, W. Rehak, Ztschr. anorg. allg. Chem., **342**, 32 (1966); Angew. Chem., **78**, 452 (1966).
 106. F. Tebbe, E. Muetterties, Inorg. Chem., **6**, 129 (1967).
 107. J. Jones, Там же, **5**, 1229 (1966).
 108. R. Goodrich, P. Treichel, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3509 (1966).
 109. J. Harris, B. Rudner, J. Org. Chem., **33**, 1392 (1968).
 110. G. Demitras, A. McDiarmid, Inorg. Chem., **6**, 1903 (1967).
 111. R. Schmutzler, Angew. Chem., **76**, 893 (1964).
 112. R. Mitch, J. Am. Chem. Soc., **89**, 6297 (1967).
 113. H. Emeleus, T. Onack, J. Chem. Soc., A, **1966**, 1291.
 114. R. Schmutzler, Angew. Chem., **77**, 530 (1965).
 115. P. Treichel, R. Goodrich, Inorg. Chem., **4**, 4124 (1965).
 116. К. В. Караванов, С. З. Ивин, В. Г. Груздев, Сб. Химия органических соединений фосфора, «Наука», Л., 1967, стр. 157.
 117. W. Firth, S. Frank, M. Garber, V. Wystrach, Inorg. Chem., **4**, 365 (1965).
 118. R. Banks, R. Haszeldine, Hatton, Tetrahedron Letters, **1967**, 3994.
 119. M. Garber, W. Firth, Am. pat. 3268580 (1963); C. A., **65**, 15245 (1966).
 120. J. Griffiths, Inorg. chim. acta, **1967**, 127.
 121. Ж. М. Иванова, А. В. Кирсанов, ЖОХ, **32**, 2592 (1962).
 122. R. Schmutzler, Angew. Chem., **76**, 570 (1964).
 123. R. Schmutzler, J. Reddy, Inorg. Chem., **4**, 191 (1965).
 124. С. З. Ивин, К. В. Караванов, В. В. Лысенко, Т. Н. Сосина, ЖОХ, **36**, 1246 (1966).
 125. М. А. Ландау, В. В. Шелученко, Г. И. Дрозд, С. С. Дубов, С. З. Ивин, ЖСХ, **8**, 1097 (1967).
 126. R. Schmutzler, Ам. пат., 3300503 (1965); C. A., **66**, 65631 (1967).
 127. Г. И. Дрозд, С. З. Ивин, М. А. Ландау, В. В. Шелученко, ЖОХ, **38**, 1654 (1968).
 128. М. А. Ландау, В. В. Шелученко, Г. И. Дрозд, Л. Е. Салтыкова, С. С. Дубов, ЖСХ, **10**, 736 (1969).
 129. R. Schmutzler, J. Reddy, Inorg. Chem., **5**, 164 (1966).
 130. R. Schmutzler, J. Chem. Soc., **1965**, 5630.
 131. Г. И. Дрозд, М. А. Сокальский, В. В. Шелученко, С. З. Ивин, ЖОХ, **39**, 1177 (1969).
 132. S. Peake, R. Schmutzler, Chem. Commun., **1968**, 665.
 133. С. З. Ивин, К. В. Караванов, И. Д. Шелаков, В. В. Лысенко, ЖОХ, **37**, 1341 (1967).
 134. E. Muetterties, W. Maher, Inorg. Chem., **4**, 119 (1965).
 135. Ж. М. Иванова, А. В. Кирсанов, ЖОХ, **31**, 3991 (1961).
 136. B. Blaser, K. Worms, Angew. Chem., **73**, 76 (1961).
 137. R. Holmes, R. Storey, Inorg. Chem., **5**, 2146 (1966).
 138. T. Gaubeau, R. Baumgartner, H. Weiss, Ztschr. anorg. allg. Chem., **348**, 286 (1966).

139. R. Goodrich, P. Treichel, *Inorg. Chem.*, **7**, 694 (1968).
140. F. Seel, W. Gomblér, K. Rudolph, *Naturforsch.*, **23b**, 387 (1968).
141. С. З. Ивин, К. В. Караванов, В. Г. Груздев, В. В. Лысенко, И. Д. Шелакова, Г. И. Дрозд, 3-я конф. по химии и применению фосфорорганических соединений, М., 1965 г.
142. С. З. Ивин, Г. И. Дрозд, Авт. свид. СССР, 181110 (1965). Бюл. изобр., **1966**, № 9.
143. Г. И. Дрозд, С. З. Ивин, В. В. Шелученко, *ЖХХ*, **38**, 1655 (1968).
144. M. Van der Akker, F. Jellinek, *Rec. trav. chem.*, **86**, 275 (1967).
145. J. Van Wazer, C. Callis, J. Shoolery, R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5715 (1956).
146. R. Schmutzler, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4551.
147. В. В. Шелученко, Г. И. Дрозд, С. С. Дубов, С. З. Ивин, *ЖВХО им. Менделеева*, **12**, 351 (1967).
148. A. Müller, E. Niecke, O. Glemser, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **350**, 246 (1967); **347**, 275 (1966).
149. A. Müller, H. Roesky, B. Krebs, *Ztschr. Chemie*, **7**, 159 (1967).
150. H. Horn, A. Müller, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **346**, 266 (1966).
151. H. Roesky, *Chem. Ber.*, **100**, 1447 (1967).
152. H. Horn, *Naturforsch.*, **21B**, 617 (1967).
153. O. Glemser, E. Niecke, J. Stenzel, *Angew. Chem.*, **79**, 723 (1967).
154. Г. И. Дрозд, С. З. Ивин, А. Д. Варшавский, *ЖХХ*, **39**, 1178 (1969).
155. A. Müller, E. Niecke, O. Glemser, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **350**, 246 (1967).
156. В. В. Шелученко, М. А. Ландау, С. С. Дубов, А. А. Неймышева, И. Л. Куняинц, *ДАН*, **177**, 376 (1967).
157. В. Ф. Быстров, А. А. Неймышева, А. У. Степанянц, И. Л. Куняинц, *ДАН*, **156**, 637 (1964).
158. J. Letcher, J. Van Wazer, *J. Chem. Phys.*, **44**, 815 (1966).
159. D. Purdela, *Rev. Rom. Chem.*, **16**, 949 (1965).
160. Б. И. Ионин, *ЖХХ*, **38**, 1651 (1968).
161. Н. М. Сергеев, Спектры ЯМР-¹⁹F и структура фторвинильных соединений. Канд. диссерт., ФХИ им. Л. Я. Карпова, М., 1966.
162. W. Mahler, E. Muetterties, *Inorg. Chem.*, **4**, 1520 (1965).
163. Г. И. Дрозд, М. А. Сокальский, М. А. Ландау, С. С. Дубов, *Ж. структ. химии*, **10**, 142 (1969).
164. М. А. Сокальский, Г. И. Дрозд, М. А. Ландау, С. С. Дубов, Там же, **10**, 1113 (1969).
165. L. Bartell, K. Hansen, *Inorg. Chem.*, **4**, 1777 (1965).
166. K. Crosbie, G. Freser, D. Sharpe, *Chem. a. Ind.*, **1968**, 423.
167. E. Muetterties, W. Mahler, K. Packer, R. Schmutzler, *Inorg. Chem.*, **3**, 1298 (1964).
168. R. Rundle, *Acta cryst.*, **14**, 585 (1961).
169. R. Rundle, *Record. Chem. Progr.*, **23**, 195 (1962).
170. R. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1112 (1963).
171. R. Gillespie, R. Nilholm, *Quart. Rev.*, **11**, 339 (1957).
172. R. Gillespie, *J. Chem. Educ.*, **40**, 295 (1963).
173. R. Gillespie, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 467 (1963).
174. R. Gillespie, *Inorg. Chem.*, **5**, 1634 (1966).
175. L. Bartell, *Inorg. Chem.*, **5**, 1635 (1966).
176. A. Downs, R. Schmutzler, *Spectrochim. acta*, **21**, 1927 (1965); **23A**, 681 (1967).
177. A. Müller, H. Roesky, *Ztschr. Phys. Chem.*, **55**, 218 (1967).
178. H. Horn, A. Müller, *Naturforsch.*, **21B**, 729 (1966); **20A**, 746 (1965); **23A**, 2189 (1967).
179. J. Chockalackal, F. Stafford, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 9823 (1966).
180. J. Griffiths, *Spectrochim. acta*, **24A**, 115 (1968).
181. J. Darig, B. Mitchell, J. Yorio, F. Block, *J. Chem. Phys.*, **70**, 3190 (1966).
182. R. Niquist, *Spectrochim. acta*, **23A**, 845 (1967).
183. E. Stenzel, M. Kuntze, Там же, **23A**, 2189 (1967).
184. R. Cavel, Там же, **23A**, 249 (1967).
185. L. Centofanti, R. Kuczkoński, *Inorg. Chem.*, **7**, 2582 (1968).
186. M. Fleming, R. Wyma, R. Taylor, *Spectrochim. acta*, **21**, 1189 (1965).
187. A. Müller, E. Niecke, O. Glemser, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **350**, 256 (1967).
188. A. Müller, E. Niecke, O. Glemser, *Naturforsch.*, **21B**, 732 (1966).