

УДК 547.558.1

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ АЦИКЛИЧЕСКИХ ФОСФОРОГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Л. С. Хайкин и Л. В. Вилков*

Приведен систематический обзор структурных данных об ациклических фосфороганических соединениях, опубликованных до 1971 г. Геометрические параметры, найденные в этих соединениях, классифицированы в соответствии с представлениями о валентном состоянии атома в молекуле и типах химической связи. На основе такой классификации отмечены некоторые общие закономерности геометрического строения молекул. Установлено, что в случае конкретного типа связей фосфор — элемент их величины могут колебаться в пределах, многократно превышающих ошибку эксперимента; в этом проявляется влияние ближайшего окружения связей. Однако изучение вопроса о взаимном влиянии непосредственно не связанных атомов затруднено из-за отсутствия необходимых экспериментальных данных.

Изложены результаты определения конформаций ациклических фосфороганических соединений.

Библиография — 231 наименование.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	2174
II. Валентные состояния атома фосфора . . . . .	2175
III. Длины связей и валентные углы в соединениях трехвалентного фосфора . . . . .	2177
IV. Длины связей и валентные углы в соединениях пятивалентного фосфора . . . . .	2180
V. Внутреннее вращение и конформационная изомерия в молекулах ациклических фосфороганических соединений . . . . .	2191

### I. ВВЕДЕНИЕ

Соединения фосфора приобретают в настоящее время все большее практическое значение; в связи с этим особенно важно изучение закономерностей их геометрического строения, что представляет не только теоретический интерес, но и составляет основу для интерпретации быстро возрастающего объема экспериментальных данных в различных областях химии.

Геометрическое строение молекул характеризуется основными параметрами — длинами связей, валентными углами и углами внутреннего вращения.

Наиболее распространенный метод расчета длин связей основан на системах ковалентных радиусов<sup>1</sup>, однако он учитывает лишь различие в кратностях связей. Внесение поправок по уравнению Шомейкера — Стивенсона<sup>2</sup> позволяет учитывать также различие видов атомов. Но и в этом случае расчетные значения длин связей часто отличаются от полученных экспериментально на величину, существенно превышающую современный уровень точности экспериментальных данных ( $\sim 0,01 \text{ \AA}$ ).

Более последовательным эмпирическим методом является феноменологический метод, в частности наиболее широко развивающийся в работах Татевского<sup>3—5</sup>. В основе метода лежит детальная классификация связей в молекулах на основе классической теории строения. Эта классификация учитывает, кроме химической индивидуальности атомов и кратности связей, валентное состояние связанных атомов («тип химической связи»), а также влияние ближайшего окружения. Действительная роль всех

этих факторов, оказывающих влияние на величину основных геометрических параметров молекул, может быть выявлена путем анализа экспериментальных данных. Наиболее полный обзор стереохимии фосфорных соединений приводится в сборнике «Достижения химии фосфора»<sup>6\*</sup>. Однако в этом обзоре недостаточно последовательно и четко проведена классификация геометрических параметров. Кроме того — и это самое важное — за 5 лет, прошедших со времени выхода в свет Сборника, появились исследования, расширяющие и углубляющие наши представления о закономерностях геометрического строения.

В настоящем обзоре геометрические параметры ациклических фосфорорганических соединений классифицированы на основе представлений классической структурной теории \*\*. В нем собраны экспериментальные данные спектроскопических (в основном микроволнового) и дифракционных (электронографического и рентгеноструктурного) методов определения геометрии молекул, опубликованные до 1971 г. (данные, появившиеся в конце 1970 и начале 1971 гг., приведены в дополнении). В случае повторных исследований одних и тех же веществ приводятся более точные результаты. Из рассмотрения исключены комплексные соединения, содержащие связи фосфор — элемент переходного периода и соли фосфорных кислот.

## II. ВАЛЕНТНЫЕ СОСТОЯНИЯ АТОМА ФОСФОРА

Атом фосфора в различных соединениях координирует от одного до шести лигандов, однако большинство известных соединений фосфора имеют координационные числа 3 и 4.

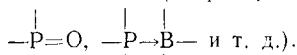
Хотя P часто рассматривают в качестве аналога N, для него более характерны высокие координационные числа. В этом отношении P ближе более тяжелым элементам V группы — As и Sb.

За последние годы впервые получены и исследованы устойчивые в обычных условиях соединения с двухкоординационным фосфором. В случае ациклических структур это фосфаметиницианиновые анионы<sup>21–23</sup>.

Многочисленной группой фосфорных аналогов соединений азота являются соединения трехкоординационного фосфора. Однако трехвалентный азот может иметь в этом случае наряду с тригонально-пирамидальной (с минимальной величиной валентного угла 102°) плоскую конфигурацию связей. Средние же величины валентных углов атома фосфора в подобных соединениях колеблются, как правило, в пределах от 90 до 100°. При переходе к более тяжелым элементам V группы наблюдается тенденция к дальнейшему уменьшению среднего валентного угла \*\*\*.

\* В таблицах, изданных под редакцией Саттона<sup>7</sup>, приведены результаты всех структурных исследований, опубликованных до 1960 г. (в том числе и исследований фосфорных соединений). Имеется также ряд обзоров, в которых рассматривается стереохимия отдельных классов фосфорорганических соединений: тригалогенидов<sup>8</sup>, фторидов<sup>9</sup>, сульфидов<sup>10</sup>, соединений со связью PP<sup>11</sup>, соединений пентакоординированного фосфора<sup>12–16</sup> и т. д. Некоторые вопросы стереохимии соединений фосфора рассмотрены в монографиях Уэлса<sup>17</sup>, Ван Везера<sup>18</sup>, Хадсона<sup>19</sup> и в сборнике «Достижения стереохимии»<sup>20</sup>.

\*\* Как известно, классическая теория не всегда достаточно полно описывает химическое строение соединений, но удовлетворительно характеризует координационные числа атомов (например, четырехкоординационный пятивалентный фосфор в случаях



\*\*\* В спектроскопическом исследовании соединений P(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>24</sup>, As(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и Sb(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>25</sup> была предположена плоскостность их молекулярного остова, в отличие от аналогов со Sn вместо Si<sup>26</sup>, а также от P(GeH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>27</sup>. Однако это предположение опровергнуто электронографически<sup>28, 29</sup> и повторной расшифровкой ИК- и КР-спектров<sup>30, 31</sup>.

ТАБЛИЦА 1

Пределы изменения длин связей атома фосфора с атомами непереходных элементов в ациклических фосфорорганических соединениях (по данным, приведенным в табл. 2—4, а также в дополнении), Å

Связь	Координационное число фосфора					сумма ковалентных радиусов	с поправкой на гетерополярность связи <sup>2</sup>		
	трехкоординационный (ординарные связи)	тетракоординационный		пентакоординационный					
		кратные <sup>*</sup> связи	ординарные связи	экваториальные связи	аксиальные связи				
РН	1,41—1,44	—	1,39—1,41	—	—	1,40	1,40		
PB	—	1,83—1,95	—	—	—	1,91	1,90		
PC	1,77—1,94	1,65—1,78	1,74—1,88	1,78—1,85	1,99	1,87	1,83		
PN	1,63—1,75	1,56—1,64	1,59—1,71	—	—	1,83	1,75		
PO	1,60	1,43—1,51	1,52—1,61	—	—	1,84	1,71		
PF	1,57—1,61	—	1,49—1,58	1,53—1,55	1,58—1,64	1,82	1,65		
PSi	2,25	—	—	—	—	2,27	2,24		
PP	2,19—2,21	—	2,16—2,24	—	—	2,20	2,20		
PS	—	1,85—1,98	2,07—2,09	—	—	2,14	2,10		
PCI	2,04—2,08	—	1,94—2,03	2,02—2,05	2,13—2,15	2,09	2,01		
PGe	2,31	—	—	—	—	2,32	2,29		
PSe	—	2,08—2,10	2,24—2,28	—	—	2,27	2,24		
PBr	2,23	—	2,06—2,14	—	—	2,24	2,18		
PI	2,43—2,48	—	—	—	—	2,43	2,38		

\* Граница между кратными и ординарными связями в ряде случаев носит чисто условный характер благодаря влиянию окружения (если критерием кратности считать длину данной связи).

Для атома Р наиболее характерна тетраэдрическая координация лигандов. Соединения с тетракоординированным фосфором более устойчивы, чем соединения с другой координацией. В соответствии с классической теорией валентности в таких соединениях имеется двойная связь у атома Р (для неионизованных структур). Действительное расположение лигандов в этом случае можно лишь условно называть «тетраэдрическим», так как величины валентных углов Р в пределах отдельно взятой структуры могут изменяться в широком интервале значений от 100 до 120°. При этом в образовании наибольших углов участвует двойная связь.

Стереохимия соединений пентакоординированного фосфора является предметом широкого обсуждения<sup>14, 15, 32—39</sup>. Из двух наиболее вероятных геометрических конфигураций — тригональной бипирамиды и тетрагональной пирамиды — первая считается энергетически более выгодной, однако различие во многих случаях невелико<sup>15</sup>.

Исследования соединений РХ<sub>5</sub> в газовой фазе подтверждают энергетическую выгодность тригонально-бипирамидальной структуры\*.

В кристаллической фазе и в растворах ряда пентагалогенидов фосфора присутствуют анионы РХ<sub>6</sub><sup>-</sup>, обладающие октаэдрической симметрией (тетрагональная бипирамида), а также тетраэдрические катионы РХ<sub>4</sub><sup>+</sup>.

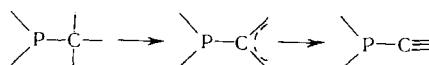
Как уже сказано, длина данной химической связи определяется не только типом связи (и, следовательно, валентным состоянием образующих ее атомов), но и влиянием атомов ближайшего окружения. В табл. 1 приведены пределы изменения экспериментальных значений длин связей фосфор — элемент в ациклических соединениях для различных валентных состояний атома фосфора.

\* В спектроскопическом исследовании<sup>40</sup> утверждается, что в твердой фазе и в растворе молекула Р(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub> имеет конфигурацию квадратной пирамиды, что было впоследствии опровергнуто рентгенографически при исследовании кристаллического вещества (см. разд. IV, § 2).

### III. ДЛИНЫ СВЯЗЕЙ И ВАЛЕНТНЫЕ УГЛЫ В СОЕДИНЕНИЯХ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА

Длина связи РН мало чувствительна к влиянию окружения (табл. 2). Различие в величинах, полученных электронографически и спектроскопически (микроволновым методом) для одних и тех же молекул, носит систематический характер и связано с особенностями этих методов<sup>41, 42</sup>.

Напротив, длины ординарных связей РС колеблются в широком интервале до 0,1 Å, который многократно превышает ошибку эксперимента. При этом наблюдается уменьшение длины связи РС вдоль ряда



Как и в случае других связей элемент — углерод, для каждого типа связи РС имеет место зависимость ее длины от характера ближайшего окружения. Так, длина связи в молекулах  $P(CF_3)_3$  и  $CF_3PH_2$  заметно больше (на 0,05—0,09 Å), чем в  $P(CH_3)_3$ . Аналогичное соотношение наблюдается у производных с нитрозильной ( $CF_3NO$ <sup>43</sup> и  $CH_3NO$ <sup>44</sup>) и карбонильной ( $CF_3CHO$ <sup>45</sup> и  $CH_3CHO$ <sup>46</sup>) группами. Однако в молекуле  $N(CF_3)_3$ <sup>47</sup> длина связи NC на 0,02 Å меньше, чем в  $N(CH_3)_3$  и  $(CH_3)_2NH$ <sup>48</sup>, а в  $C_2F_6$ <sup>49</sup> связь CC на 0,05 Å короче, чем в этане<sup>50</sup>.

Попытка коррелировать изменение длин связей РС с изменением валентного угла СРС вызывает затруднения. Увеличение этого угла при переходе от метильных к фенильным производным сменяется его уменьшением при наличии связей . Для связи РN характерно, что она всегда короче суммы ковалентных радиусов (1,83 Å). При этом в амидопроизводных  $X_2PN(CH_3)_2$  конфигурация валентных связей азота является плоской или близкой к плоской (средний валентный угол атома азота ( $\bar{\alpha}_N$ ) = 117,5—120°). В этиленимидном производном  $P[N(CH_2)_2]_3$ , где атом азота входит в трехчленный цикл,  $\bar{\alpha}_N$  уменьшается до 101° и одновременно становится гораздо меньше эффект укорочения связи РN. Сходная закономерность отмечена также при сопоставлении структур амидов органических кислот и N-ацетилэтиленимида<sup>51</sup>.

Интересно, что в противоположность связям и связи

и почти не отличаются по длине. Это свидетельствует

о некотором различии характера взаимодействия трехкоординационного фосфора с азотом и углеродом.

При замещении двух амидогрупп в  $P[N(CH_3)_2]_3$  атомами галогена (хлор, фтор) проявляется тенденция к уменьшению длины связи РN, что особенно заметно в случае фторпроизводного.

В свою очередь, влияние амидогруппы на связь фосфор — галоген проявляется в значительном увеличении последней. Так, связь РCl в  $(CH_3)_2NPCl_2$  возрастает на 0,04 Å по сравнению с найденной в РCl<sub>3</sub>, а связь РF в  $(CH_3)_2NPF_2$  — на столько же по сравнению с найденной в РF<sub>3</sub>.

ТАБЛИЦА 2

**Геометрические параметры ациклических фосфорорганических соединений с трехвалентным фосфором**

Формула вещества	Тип связи	r (PX), Å	Угол XPY, градус	Метод исследования	Ссылки на литературу
I. Связь PH					
PH <sub>3</sub>	>P—H	1,415 (0,005)	—	Э.д./М.в.	52
PH <sub>3</sub>	То же	1,437 (0,004)	—	Э.д.	53
PH <sub>3</sub>	»	1,421 (0,005)	HPH 93,5	М.в.	54
CH <sub>3</sub> PH <sub>2</sub>	»	1,414 (0,003)	HPH 93,4	М.в.	55
CH <sub>3</sub> PH <sub>2</sub>	»	1,423 (0,007)	—	Э.д.	56
CF <sub>3</sub> PH <sub>2</sub>	»	1,43 (0,08)	HPH 96,7 (1,8)	М.в.	57
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> PH <sub>2</sub>	»	1,413 (0,0002)	—	То же	58
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PH	»	1,419 (0,005)	HPC 97,0 (0,35)	»	59
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PH	»	1,445 (0,02)	HPC 96,5 (принято)	Э.д.	56
F <sub>2</sub> PH	»	1,412 (0,006)	HPF 96,3 (0,5)	М.в.	60
II. Связь PC					
HCP	P ≡ C—	1,5421 (0,0005)	—	М.в.	61
P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	>P—C—	1,841 (0,003)	CPC 99,1 (0,2)	То же	62
P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	То же	1,847 (0,003)	CPC 98,6 (0,3)	Э.д.	63
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PH	»	1,848 (0,003)	CPC 99,7 (0,3)	М.в.	59
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PH	»	1,853 (0,003)	CPC 99,2 (0,6)	Э.д.	56
CH <sub>3</sub> PH <sub>2</sub>	»	1,863 (0,003)	CPC 93,4	М.в.	55
CH <sub>3</sub> PH <sub>2</sub>	»	1,858 (0,003)	CPC 96,5 (принято)	Э.д.	56
P(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	»	1,937 (0,017)	CPC 99,6	Э.д.	64
CF <sub>3</sub> PH <sub>2</sub>	»	1,900 (0,006)	CPC 91,9 (1,9)	М.в.	57
P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	>P—C<	1,828 (0,003)	CPC 103,0 (0,8)	рентг.	65
P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br	То же	1,83	CPC 103	То же	66
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P—C≡	»	1,832 (0,003)	CPC 102,8 (0,2)	»	67
≡C—P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	>P—C≡	1,765 (0,004)	CPC≡100,0 (0,2)		
P(C≡C—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	То же	1,765 (0,01)	CPC≡100,7 (0,5)	»	68
P(CN) <sub>3</sub>	»	1,78 (0,03)	CPC≡93,5 (2,0)	»	69
P(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	>P—C<	1,832 (0,006)	CPC 98,6 (1,3)	Э.д.	70
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> PH <sub>2</sub>	То же	1,834 (0,0002)	CPC 98,3 (0,02)	М.в.	58
III. Связь PN					
P[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	>P—N<	1,700 (0,005)	NPN 96,5 (1,0)	Э.д.	71
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NPCl <sub>2</sub>	»	1,69 (0,03)	NPCl 100,0 (1,0)	Э.д.	72
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NPF <sub>2</sub>	»	1,628 (0,005)	NPF 101,6 (0,2)	рентг.	73
P[N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	>P—N<	1,75 (0,01)	NPN 97,5 (1,5)	Э.д.	71
IV. Связь PO					
P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	>P—O—	1,600 (0,006)	OPO 96,5 (0,5)	Э.д.	74
P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	То же	1,600 (0,006)	OPO 100,0 (1,0)	То же	74
CH <sub>3</sub> OPCl <sub>2</sub>	»	1,63 (принято)	OPCl 99,0 (1,0)	»	75

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

Формула вещества	Тип связи	$r(PX)$ , Å	Угол $\angle PXY$ , градус	Метод исследования	Ссылки на литературу
V. Связь PF					
PF <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} >P-F \\   \end{array}$	1,570 (0,001)	FPF 97,8 (0,2)	э.д. /м.в.	76
F <sub>2</sub> PH	То же	1,582 (0,002)	FPF 99,0 (0,2)	м.в.	60
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NPF <sub>2</sub>	»	1,610 (0,004)	FPF 91,5 (0,3)	рентг.	73
PFCl <sub>2</sub>	»	1,55 (0,05)	102 (средний)	э.д.	77
VI. Связь PSi					
P(SiH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} >P-Si- \\   \end{array}$	2,248 (0,003)	SiPSi 96,45 (0,5)	э.д.	28
VII. Связь PP					
P <sub>2</sub> I <sub>4</sub>	$\begin{array}{c} >P-P \\   \end{array}$	2,212 (0,06)	PPI 94	рентг.	78
VIII. Связь PCl					
PCl <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} >P-Cl \\   \end{array}$	2,043 (0,003)	ClPCl 100,1 (0,35)	м.в.	79
To же	2,042 (0,002)	ClPCl 100,2 (0,15)	э.д.	80	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NPCl <sub>2</sub>	»	2,083 (0,005)	ClPCl 98,0 (1,0)	To же	72
CH <sub>3</sub> OPCl <sub>2</sub>	»	2,084 (0,005)	ClPCl 99,3 (1,0)	»	75
PFCl <sub>2</sub>	»	2,02 (0,03)	102 (средний)	»	77
IX. Связь PGe					
P(GeH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} >P-Ge- \\   \end{array}$	2,308 (0,003)	GePGe 95,4 (0,05)	»	29
X. Связь PBr					
PBr <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} >P-Br \\   \end{array}$	2,23 (0,01)	BrPBr 100 (2,0)	»	81
XI. Связь PI					
PI <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} >P-I \\   \end{array}$	2,43 (0,04)	IPI 102 (2)	»	82
P <sub>2</sub> I <sub>4</sub>	То же	2,475 (0,028)	IPI 102,3	рентг.	78

\* Соединения, содержащие одинаково более одного типа связи у атома фосфора, приводятся в нескольких местах, соответствующих числу типов связей. Во избежание излишних повторений в каждом случае даны значения только тех углов в образовании которых принимает участие рассматриваемая связь. Здесь и далее используется обозначение: э.д. — электронная дифракция; м.в. — микроволновая спектроскопия; рентг. — рентгенография.

Сходным оказывается влияние метоксигруппы: связь PCl в CH<sub>3</sub>OPCl<sub>2</sub> также на 0,04 Å больше, чем в PCl<sub>3</sub>.

Необходимо отметить тенденцию уменьшения длин связей  $\begin{array}{c} >P-\text{Эл} \\ | \end{array}$  по сравнению с суммой ковалентных радиусов при переходе в ряду элементов в периодах слева направо и в группах снизу вверх (табл. 1).

#### IV. ДЛИНЫ СВЯЗЕЙ И ВАЛЕНТНЫЕ УГЛЫ В СОЕДИНЕНИЯХ ПЯТИВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА

##### 1. Структуры с тетракоординационным атомом фосфора

Подавляющее большинство данных, приведенных в этом параграфе, получено рентгенографическим исследованием кристаллов. Структура молекул в кристаллах может быть изменена под влиянием сил кристаллической решетки, межмолекулярных водородных связей и т. д. Кроме того, для основных параметров точность рентгеновского метода ниже точности электронографического и микроволнового методов. Поэтому здесь детализация закономерностей геометрического строения представляет еще более сложную задачу, чем в разобранном выше случае.

Пятивалентный тетракоординационный фосфор, в отличие от трехвалентного, образует множество устойчивых соединений с двойными (в смысле классической теории строения) связями (табл. 1 и 3А). Длины этих связей изменяются в значительных пределах (до 0,15 Å), оставаясь в общем меньше длин ординарных связей тетракоординационного фосфора (табл. 1 и 3Б).

В последнее время появились новые, более надежные рентгенографические данные, характеризующие длину связи  $P=C$  в фосфоранилиденах. В молекулах  $(C_6H_5)_3P=C=C=O$ ,  $(C_6H_5)_3P=C=C=S$  и  $(C_6H_5)_3P=CH_2$  длина связи  $P=C$  найдена значительно меньшей, чем в других илиденах. В случае кислородного производного угол  $P=C=C$  имеет необычную для углерода величину  $145,0^\circ$ , так как теоретически кумуленовая цепь должна быть линейной, подобно  $CO_2^{83}$ , кетену<sup>84</sup> и т. д. В тиопроизводном длина связи  $P=C$  на 0,04 Å, а угол  $P=C=C$  на  $22,5^\circ$  больше, чем в кислородном. В  $(C_6H_5)_3P=CH_2$  длина связи  $P=C$  является промежуточной среди этих трех соединений. Электронографические данные свидетельствуют о сильной зависимости длины связи  $P=O$  от характера окружения. Она возрастает на 0,04 Å при переходе от  $POCl_3$  к  $(CH_3)_3PO$ , что сопровождается уменьшением угла  $OPX$ . К аналогичному увеличению длины связи  $P=O$  приводит замещение одного из атомов хлора в  $POCl_3$  группами  $C_6H_5-$  или  $(CH_3)_2N-$ .

Характерно, что комплексообразование с участием молекул  $POX_3$  ( $X=Cl$ ,  $CH_3-$ ,  $C_6H_5-$  и т. д.) происходит через фосфорильную связь и сопровождается ее удлинением.

Ординарные связи в соединениях тетракоординационного фосфора, как правило, меньше, а валентные углы между ними больше соответствующих связей и углов в соединениях с трехкоординационным фосфором (табл. 1, 2 и 3Б).

Эта зависимость хорошо соблюдается для связей  $PC$  при различных валентных состояниях атома углерода и в большинстве других случаев. Вместе с тем длина связи  $PP$  (правда, в пределах значительной ошибки эксперимента) остается постоянной для обоих валентных состояний атома фосфора и равна сумме ковалентных радиусов. Некоторые из закономерностей взаимного влияния атомов, найденных в соединениях трехкоординационного фосфора (раздел III), характерны и для соединений с тетракоординационным фосфором. Подтверждением этого служит, в частности, укорочение связи  $PN$  под влиянием атомов фтора в молекуле  $(CH_3)_2NPF_2 \cdot B_4H_8$  на 0,06 Å по сравнению с длиной этой связи в  $(NH_2)_3P \cdot BH_3$ . Длина связи  $PF$  в первой молекуле оказывается при этом существенно больше, чем в отсутствие амидогруппы (увеличение до 0,07 Å по сравнению с длиной связи  $PF$  в  $PF_3 \cdot B_4F_6$ ). Влияние амидогруппы на длину связи  $PCI$  аналогично.

Чувствительность связи РСl к влиянию заместителей характеризует ясно выраженная тенденция увеличения ее длины при переходе вдоль ряда  $\text{POCl}_3 \rightarrow \text{PSCl}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{POCl}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{NPOCl}_2$  (в случае трехкоординационного Р аналогично  $\text{PCl}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{NPCl}_2, \text{CH}_3\text{OPCl}_2$ ). Удлинение связей Р—Гал сопровождается, как правило, уменьшением валентных углов Гал—Р—Гал, образованных этими связями.

Комплексообразование через кратную связь Р=О или Р=S, очевидно, мало влияет на длину связей РС, в то время как длина связи РСl при этом значительно сокращается.

Имеют место также следующие интересные факты:

1. Средняя длина связи  $\begin{array}{c} | \\ =\text{P}=\text{N} \\ | \end{array}$  лишь на 0,015 Å больше длины связи  $\begin{array}{c} | \\ -\text{P}=\text{N}- \\ | \end{array}$  в молекуле  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{F})=\text{NCH}_3$  (табл. 3А); в той же молекуле необычно короткая связь PF (1,488 Å).

2. В соединении PS  $[\text{N}(\text{CH}_2)_2]_3$  длина связи  $\begin{array}{c} | \\ =\text{P}=\text{N} \\ | \end{array}$  оказывается в пределах ошибки эксперимента эквивалентной длинам связей  $\begin{array}{c} | \\ -\text{P}=\text{N}- \\ | \end{array}$ .

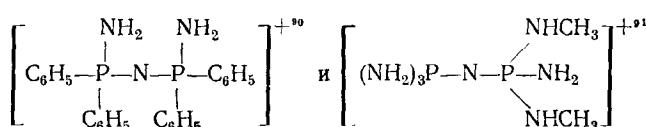
В отличие от этого в соединениях трехкоординационного фосфора, как уже упоминалось, длина связи  $\begin{array}{c} > \\ \text{P}=\text{N} \\ < \end{array}$  на 0,05 Å больше, чем связь  $\begin{array}{c} > \\ \text{P}=\text{N} \\ < \end{array}$  (табл. 2). Соотношение величин средних валентных углов атомов  $\begin{array}{c} > \\ -\text{N} \\ < \end{array}$  и  $\begin{array}{c} > \\ \text{N} \\ < \end{array}$  в обоих случаях одинаково (100—101 и 116—120°).

3. В соединении  $\begin{array}{c} (\text{NH}_2)_2\text{P}(\text{S}) \\ | \\ \text{N}=\text{CH}_3 \\ | \\ \text{NH}_2(\text{NHCH}_3)\text{P}(\text{S}) \end{array}$  длины связей атомов фосфора с центральным атомом азота (1,708 Å — максимальная из всех известных длина связи PN для тетракоординационного фосфора\*) на 0,06 Å больше, чем длины остальных связей PN в этой молекуле\*\*. При этом центральный атом азота имеет плоскую конфигурацию связей.

\* Длина связи PN в кристаллической структуре  $\text{Na}^+[\text{PO}_3\text{NH}_3]^-$ , равная  $1,77 \pm 0,02$  Å, определялась Крукшенком<sup>88</sup> как величина простой PN-связи. Она близка к сумме ковалентных радиусов для атомов фосфора и азота с поправкой Шомейкера — Стивенсона (1,75 Å).

В кристаллической структуре  $\text{Ca}_{1,5}\text{C}_8\text{H}_3\text{N}_2(\text{PO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , в которой атомы азота входят в ароматическую группу, средняя длина внециклических связей PN равна  $1,786 \pm 0,006$  Å<sup>89</sup>. Авторы этой работы также утверждают, что ими найдена величина единичной связи PN.

\*\* В катионах



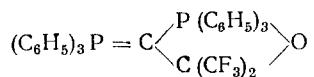
мостиковые связи PN (соответственно  $1,58 \pm 0,01$  и  $1,56 \pm 0,02$  Å) оказываются меньше концевых ( $1,65 \pm 0,01$  и  $1,63 \pm 0,02$  Å). Углы PNP в этих структурах равны  $136 \pm 1^\circ$  и  $129,2^\circ$ .

ТАБЛИЦА 3

Геометрические параметры ациклических фосфорорганических соединений с тетракоординационным фосфором  
А. Кратные связи

Формула	Тип связи	$r(P=X)$ , $r(P\rightarrow X)$ , Å	Угол YP=X, град.	Метод исследования	Ссылки на литературу	
					1	2
					1	2
I. Связь PB						
PF <sub>3</sub> ·BH <sub>3</sub>		1,836 (0,012)		M.B.		92
HF <sub>2</sub> P·BH <sub>3</sub>	То же	1,832 (0,009)	{FPB 117,7 (0,3) HPB 120,4 (0,6)	To же		93
PF <sub>3</sub> ·B <sub>4</sub> F <sub>8</sub>	"	1,825 (0,015)	FPB 116,2 (1,0)	рентг.		94
(NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> P·BH <sub>3</sub>	"	1,887 (0,015)	NPB 115 (средн.)	To же		95
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NPF <sub>2</sub> ·B <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	"	1,856 (0,008)	{NPB 117,6 (0,3) FPB 115,0 (средн.)	"		96
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> P <sub>2</sub> ·2BH <sub>3</sub>	"	1,951 (0,021)	{CPB 114,8 (1,4) PPB 112 (средн.)	"		97
II. Связь P=C						
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P=CH <sub>2</sub>		1,661 (0,008)	CP=C 113,5 (0,3)	"		98
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P=C=C=O		1,648 (0,007)	CP=C 111,5 (0,4)	"		99
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P=C=C=S	То же	1,677 (0,008)	CP=C 110,8 (0,4)	"		100
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P=C—C=N—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br		1,70 (0,03)		"		101
CH <sub>3</sub> —CO <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>						
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P=CH—SO <sub>2</sub> —O—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	То же	1,71 (0,02)	CP=C 107	"		102
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P=C(Cl)—C(=O)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"	1,74 (0,01)	CP=C 106	"		103

$(C_6H_5)_3P = R = P(C_6H_5)_3$   
 («голубое вещество»)  
 $(C_6H_5)_3P = R$   
 («темно-зеленое вещество»)  
 $(C_2H_5)_3P \cdot CS_2$



» 1,74 (среднее)  
 » 1,77 (0,02)  
 » 1,78 (0,03)  
 » 1,75 (0,02)

Вал. углы  $P \sim$  тетраэдрические  
 $CP = C 111$   
 Вал. углы  $P \sim$  тетраэдрические  
 $CP = C 114,1$  (средн.)

рентг. 104  
 » 105  
 » 106  
 » 107

### III. Связь $P = N$

$(C_6H_5)_2P(F) = NCH_3$   
 $(C_6H_5)_3P = NR$   
 («светло-зеленое вещество»)  
 $(C_6H_5)_3P = NR$   
 («коричневое вещество»)

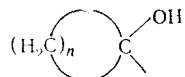
$\begin{array}{c} | \\ -P=N- \\ | \end{array}$  1,641 (0,002)  
 То же 1,630 (0,005)  
 » 1,56 (0,02)

$\begin{cases} FP=N 118,7 (0,1) \\ CP=N 104,3 (0,1) \end{cases}$   
 $CP=N 110$   
 $CP=N 112 (3)$

» 108  
 » 109  
 » 110

### IV. Связь $P = O$

$(CH_3)_3PO$   
 $(CH_3)_2P(O)OH$   
 $(CH_3)_2NPO(C_6H_5)_2$   
 $(C_6H_5)_2P(O)OH$   
 $R-PO(OCH_3)_2$   
 R—углеродные циклы



где  $n=8, 9, 11, 12$

$PO(NH_2)_3$   
 $\{PO[N(CH_3)_2]_2\}_2 C_4H_4$   
 $(HO)_3PO$   
 $(HO)_3PO \cdot \frac{1}{2} H_2O$   
 $HP(OH)_2O$

$\begin{array}{c} | \\ -P=O \\ | \end{array}$  1,479  
 То же 1,495 (0,005)  
 » 1,47  
 » 1,45  
 » 1,473 (0,008)

$CP=O 112,3$   
 $\begin{cases} CP=O 111,5 (0,5) \\ OP=O 112,7 (0,2) \end{cases}$   
 $CP=O 117,6$   
 $CP=O 111$   
 $\begin{cases} CP=O 114,0 (1,0) \\ OP=O \text{ (средн.)} \end{cases}$

э.д. 111  
 рентг. 112  
 То же 113  
 » 114  
 » 115

$NP=O 112$  (средн.)  
 $\begin{cases} NP=O 112,0 \\ CP=O 110,9 \end{cases}$   
 $OP=O 113$   
 $OP=O 111,8 (0,3)$   
 $OP=O 115$

» 116  
 » 117  
 рентг. 118  
 То же 119  
 » 120

ТАБЛИЦА 3 (продолжение)

Формула	Тип связи	$r(P=X)$ , Å	Угол YP=X, град.	Метод исследования	Ссылки на литературу
$(ClC_6H_4O)_2PO(OH)$	$\begin{array}{c}   \\ -P=O \end{array}$	1,497 (0,009)	OP=O 112 (средний)	»	121
$(C_6H_5CH_2O)_2PO(OH)$	То же	1,47 (0,01)	OP=O 113 (средний)	»	122
$(C_6H_4NO_2)_3PO_4$	»	1,438 (0,005)	OP=O 115 (средний)	»	123
$(C_6H_5O)_3PO$	»	1,432 (0,01)	OP=O 115 (средний)	»	124
$POF_3$	»	1,436 (0,006)	FP=O 117,0 (0,2)	Э.д.	127
$HPOF_2$	»	1,437 (0,006)	{HP=O 117,9 (2,0) {FP=O 116,3 (1,0)	М.В.	126
$POCl_3$	»	1,449 (0,005)	ClP=O 114,7 (0,2)	Э.д.	127
$CH_3POCl_2$	»	1,448 (0,005)	{ClP=O 114,5 (0,5) {CP=O 117,4 (1,0)	То же	128
$C_6H_5POCl_2$	»	1,47 (0,01)	{ClP=O 116 (1) {CP=O 116 (2)	»	129
$(CH_3)_2NPOCl_2$	»	1,47 (0,02)	ClP=O 116	»	72
$POBr_3$	»	1,442 (0,02)	BrP=O 115 (2)	рентг.	130
$POBr_3$	»	1,41 (0,07)	—	Э.д.	131
$(CH_3)_3PO \cdot SbCl_5$	»	1,56 (0,04)	—	рентг.	132
$[(C_6H_5)_3PO \cdot SeOCl_2]_2$	»	1,51 (0,04)	OP=O 112	»	133
$POCl_3 \cdot SbCl_5$	»	1,46 (0,02)	OP=O 111,5 (0,7)	»	132
$POCl_3 \cdot NbCl_5$	»	1,45 (0,02)	—	»	132
V. Связь P = S					
$(C_2H_5)_3PS$	$\begin{array}{c}   \\ -P=S \end{array}$	1,86 (0,03)	CP=S 112	»	134
$(CH_3)_4P_2S_2$	То же	1,96	{CP=S 115 {PP=S 113	»	135
$(C_2H_5)_4P_2S_2$	»	1,94 (0,01)	{CP=S 115,0 (1,0) {PP=S 112,8 (1,0)	»	136
$(CH_3)_2(C_6H_5)_2P_2S_2$	»	1,98 (0,02)	CP=S 115 (средн.)	»	137
$[(C_2H_5)_2P(S)Se]_2$	»	1,932 (0,01)	{CP=S 117,0 (0,5) {SeP=S 104,4 (0,5)	»	138
$[(C_2H_5)_2P(S)Se]_2Te$	»	1,926 (0,01)	{CP=S 116,0 (1,0) {SeP=S 103,8 (0,6)	»	139
$(C_6H_5)_2P(S)OCH_3$	»	1,936 (0,006)	{OP=S 115,6 (0,4) {CP=S 113,9 (0,8)	»	140
$(NH_2)_2P(S)N-CH_3$	»	1,958 (0,005)	NP=S 112 (средн.)	»	141
$NHCH_3(NH_2)P(S)$					

5 Успехи химии, № 12  
P(S) [N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>  
[(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Te

PSF<sub>3</sub>

PSF<sub>3</sub>

PSF<sub>3</sub>

PSCl<sub>3</sub>

PSBr<sub>3</sub>

2(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PS · 3I<sub>2</sub>

» 1,910 (0,015)  
» 1,923 (0,007)

» 1,87 (0,03)  
» 1,87

» 1,85 (0,02)  
» 1,885 (0,005)

» 1,890 (0,06)  
» 2,04 (0,03)

NP=S 118,0 (1,5)  
{OP=S 117,0 (0,3)  
{SP=S 107,0 (0,3)

—

—

ClP=S 116,6 (0,2)  
—

CP=S 113

» 142  
» 143

Э.д./М.в.  
М.в.  
Э.д.  
То же  
» 131  
рентг. 146

125  
144  
145  
127  
131  
146

#### VI. Связь P = Se

[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PSe<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Se



2,095 (0,006)

{CP=Se 116,6 (1,0)  
{SeP=Se 103,1 (0,3)

То же 147

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P(Se)OCH<sub>3</sub>

То же

2,081 (0,008)

{CP=Se 114,2 (0,9)  
{OP=Se 115,9 (0,6)

» 140

[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P(Se) · HgCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

»

2,169 (0,006)

CP=Se 110,0 (0,4)

» 148

#### Б. Ординарные связи

Формула	Тип связи	r(PY), Å	Угол YPY, град.	Метод исследования	Ссылки на литературу
I. Связь PH					
HPOF <sub>2</sub>	=P—H	1,387 (0,01)	HPF 101,9 (1,5)	М.в.	126
HF <sub>2</sub> P · BH <sub>3</sub>	↔P—H	1,409 (0,004)	HPF 98,6 (0,3)	То же	93
II. Связь PC					
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> PO	=P—C—	1,813	CPC 106	Э.д.	111
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> P(O)OH CH <sub>3</sub> POCl <sub>2</sub>	То же »	1,780 (0,006) 1,80 (0,025)	CPC 107,3 (0,3) CPCl 103,3 (0,5)	рентг. Э.д.	112 128
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> P <sub>2</sub> · 2BH <sub>3</sub>	↔P—C—	1,827 (0,010)	{CPC 106,0 (0,6) {PPC 104,4 (1,0)	рентг.	97
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	=P—C—	1,74	{CPC 105 {PPC 105	То же	135

ТАБЛИЦА 3 (продолжение)

Формула	Тип связи	$r$ (Р-Y), Å	Угол Y-P-Y, град.	Метод исследования	Ссылки на литературу
$(CH_3)_2(C_6H_5)_2P_2S_2$		1,82 (0,02) 1,88 (0,02)		рентг.	137
$(C_2H_5)_3P \cdot CS_2$	То же	1,82 (0,03)		То же	106
$(C_2H_5)_3PS$	»	1,87 (0,04)	CPC 107	»	134
$(C_2H_5)_4P_2S_2$	»	1,83 (0,02)	{ CPC 107,3 (1,0) PPC 102,2 (1,0)	»	136
$[(C_2H_5)_2P(S)Se]_2$	»	1,83 (0,04)	{ CPC 105 SePC 105	»	138
$[(C_2H_5)_2P(S)Se]_2Te$	»	1,82 (0,04)	{ CPC 103,9 (2,0) SePC 108,5 (1,5)	»	139
$[(C_2H_5)_2PSe_2]_2Se$	»	1,825 (0,03)	{ CPC 103,3 (1,8) SePC 108,5 (1,0)	»	147
R-PO(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (R — см. табл. 3А)		1,834 (0,009)	CPO 106,0 (средний)	»	115
$(C_6H_5)_3P = C = C = S$		1,795 (0,007)	CPC 108,1 (0,4)	»	100
$(C_6H_5)_3P = C = C = O$	То же	1,805 (0,006)	CPC 107,3 (0,3)	»	99
$(C_6H_5)_3P = C(Cl) - C(=O)C_6H_5$	»	1,81 (0,02)	—	»	103
$(C_6H_5)_3P = CH - SO_2 - O - C_6H_4CH_3$	»	1,81 (0,02)	CPC 112 (средний)	»	102
$(C_6H_5)_3P = R$ («темно-зеленое вещество»)	»	1,81 (0,02)		»	105
$(C_6H_5)_3P = R = P(C_6H_5)_3$	»	1,816 (0,015)		»	104
(«олубное вещество»)			Ba углы Р ~ тетраэдрические		
$(C_6H_5)_3P = CH_2$	»	1,823 (0,01)	CPC 105,0	»	98
$(C_6H_5)_3P = C - C = N - C_6H_4Br$	»	1,83 (0,025)			101
$CH_3 - CO_2CO_2 - CH_3$					

$(C_6H_5)_3P = C \begin{cases} P(C_6H_5)_3 \\ C(F_3)_2 \end{cases} O$	»	1,85 (0,02)	CPC 104,4 (средний)	»	107
$(C_6H_5)_3P = NR$ «светло-зеленое вещество»	»	1,792 (0,007)	CPC 109	»	109
$(C_6H_5)_3P = NR$ «коричневое вещество»	»	1,809 (0,012)	CPC 107 (3)	»	110
$F(C_6H_5)_2P = NCH_3$	»	1,806 (0,003)	CPC 107,4 (0,1)	»	108
$(CH_3)_2N(C_6H_5)_2PO$	»	1,805	CPC 105 (средний)	»	113
$HO(C_6H_5)_2PO$	»	1,81 (0,03)	CPC 108	»	114
$\{PO[N(CH_3)_2]_2\}C_4H_4$	$=P-C \begin{cases}   \\    \end{cases}$	1,809 (0,005)	NPC 107,2	»	117
$C_6H_5POCl_2$	$=P-C \begin{cases}   \\    \end{cases}$	1,76 (0,02)	—	э.д.	129
$(C_6H_5)_2P(S)OCH_3$	То же	1,81 (0,02)	{CPC 105,7 (0,7) OPC 103,2 (1,0)}	рентг.	140
$(C_6H_5)_2P(Se)OCH_3$	»	1,81 (0,03)	{CPC 104,8 (1,2) OPC 103,0 (1,7)}	То же	140
$(CH_3)_3PO \cdot SbCl_5$	$=P-C \begin{cases}   \\   \end{cases}$	1,81 (0,08)	CPC 109	»	132
$[(C_6H_5)_3PO \cdot SeOCl_2]_2$	$=P-C \begin{cases}   \\    \end{cases}$	1,80 (0,01)	CPC 107	»	133
$2(C_6H_5)_3PS \cdot 3I_2$ $[(C_6H_5)_3P(Se) \cdot HgCl_2]_2$	То же »	1,82 (средний) 1,81 (0,02)	CPC 106 CPC 109	» »	146 148
III. Связь PN					
$(NH_2)_3P \cdot BH_3$	$\leftarrow P-N \begin{cases}   \\   \end{cases}$	1,653 (0,01)	NPN 108 (средн.)	рентг.	95
$PO(NH_2)_3$	$=P-N \begin{cases}   \\   \end{cases}$	1,656 (0,01)	NPN 106,5 (средн.)	То же	116
$(NH_2)_2P(S) \begin{cases}   \\ \nearrow NCH_3 \end{cases}$ $NH_2(NHCH_3)P(S)$	$=P-N \begin{cases}   \\   \end{cases} P \\   \\ C$	{1,65 (0,02) 1,708 (0,015)}	NPN 107 (2)	»	141
$PS[N(CH_2)_2]_3$	$=P-N \begin{cases}   \\   \end{cases}$	1,64 (0,02)	NPN 100,0 (1,5)	»	142

ТАБЛИЦА 3 (продолжение)

Формула	Тип связи	$r(\text{РY})$ , Å	Угол YРY, град.	Метод исследования	Ссылки на литературу
{PO[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> } <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	=P—N<	1,647 (0,006)	{NPN 106,9 CPN 107,2}	рентг.	117
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NPO(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	»	1,67		»	113
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NPOCl <sub>2</sub>	»	1,67 (0,04)	ClPN 102 (1)	Э.д.	72
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NPF <sub>2</sub> ·B <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	←P—N<	1,593 (0,006)	FPN 105 (2)	рентг.	96
IV. Связь РО					
(HO) <sub>3</sub> PO	=P—O—	1,57 (0,03)	OPO 106	рентг.	118
(HO) <sub>3</sub> PO · 1/2 H <sub>2</sub> O	То же	1,552 (0,006)	OPO 107 (3)	То же	119
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>3</sub> PO	»	1,567 (0,023)	OPO 100	»	124
(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	»	1,572 (0,005)	OPO 103,1	»	123
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> P(O)OH	»	1,555 (0,01) (P—OR) 1,545 (0,01) (P—OH)	OPO 105	»	122
(ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>2</sub> P(O)OH	»	1,497 (0,009) (средн.)	OPO 108	рентг.	121
HPO(OH) <sub>2</sub>	»	1,54 (0,03)	OPO 102	То же	120
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> P(O)OH	»	1,559 (0,005)	OPC 107 (2)	»	112
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P(S)OCH <sub>3</sub>	»	1,60 (0,02)	OPC 103,2 (1,0)	»	140
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P(Se)OCH <sub>3</sub>	»	1,61 (0,03)	OPC 103,0 (1,0)	»	140
[(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Te	»	1,58 (0,02)		»	143
(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> P(O)R (R — см. табл. 3А, стр. 2183)	»	1,572 (0,010)	OPO 102,7 (0,4)	»	115
V. Связь PF					
PF <sub>3</sub> ·BH <sub>3</sub>	←P—F	1,538 (0,008)	FPF 99,8 (1,0)	М.в.	92
PF <sub>3</sub> ·B <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	То же	1,510 (0,015)	FPF 101,7 (1,0)	рентг.	94
POF <sub>3</sub>		1,524 (0,003)	FPF 101,3 (0,2)	Э.д.	127
PSF <sub>3</sub>	=P—F	1,53 (0,02)	FPF 100,3 (2,0)	Э.д./М.в.	125
HF <sub>2</sub> P·BH <sub>3</sub>		1,552 (0,006)	FPF 100,0 (0,5)	М.в.	93
HPOF <sub>2</sub>	»	1,539 (0,003)	FPF 99,8 (0,5)	То же	126
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NPF <sub>2</sub> ·B <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	»	1,583 (0,005)	FPF 96,4 (0,3)	рентг.	96
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> FPNCH <sub>3</sub>	»	1,488 (0,002)	FPC 110,7 (0,1)	»	108

		VII. Связь PP			
$(CH_3)_4 P_2 \cdot 2BH_3$	$\begin{array}{c} \leftarrow P \quad P \rightarrow \\   \qquad   \\ =P \quad P= \\   \qquad   \\ \text{To же} \\ \gg \end{array}$	2,205 (0,005) 2,18 2,22 (0,01) 2,21 (0,02)	PPC 104,4 (1,0) PPC 105 PPC 102,2 PPC 103,5	рентг. То же » »	97 135 136 137
$(CH_3)_4 P_2 S_2$					
$(C_2H_5)_4 P_2 S_2$					
$(CH_3)_2 (C_6H_5)_2 P_2 S_2$					
		VII. Связь PS			
$[(CH_3O)_2 PS_2]_2 Te$	$=P—S—$	2,09 (0,01)		»	143
		VIII. Связь PCl			
$POCl_3$	$=P—Cl$	1,993 (0,003)	ClPCl 103,3 (0,2)	э.д.	127
$PSCl_3$	$=P—Cl$	2,044 (0,003)	ClPCl 101,8 (0,2)	То же	127
$CH_3POCl_2$	$=P—Cl$	2,032 (0,009)	ClPCl 101,8 (0,5)	»	128
$(CH_3)_2 NPOCl_2$	$=P—Cl$	2,025 (0,005)	ClPCl 102 (2)	»	129
$POCl_3 \cdot SbCl_5$	$=P—Cl$	2,033 (0,008)	ClPCl 102 (1)	»	72
$POCl_3 \cdot NbCl_5$	$=P—Cl$	1,96 (0,01)	ClPCl 106,5 (0,4)	рентг. То же	132 132
		1,94 (0,01)			
		IX. Связь PSe			
$[(C_2H_5)_2 P(S)Se]_2$	$=P—Se—$	2,275 (0,011)	SePC 107	»	138
$[(C_2H_5)_2 P(S)Se]_2 Te$	$=P—Se—$	2,258 (0,01)	SePC 108,5 (1,5)	»	139
$[(C_2H_5)_2 PSe]_2 Se$	$=P—Se—$	2,239 (0,007)	SePC 108,5 (1,0)	»	147
		X. Связь PB <sub>r</sub>			
$POBr_3$	$=P—Br$	2,14 (0,01)	BrPBr 107 (средн.)	»	130
$POBr_3$	$=P—Br$	2,06 (0,03)	BrPBr 108 (3)	э.д.	131
$PSBr_3$	$=P—Br$	2,13 (0,03)	BrPBr 106,3	То же	131

Для сравнения напомним, что длина связи SiN также возрастает при увеличении числа атомов Si, связанных с атомом N, в ряду  $\text{ClSi}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$  ( $1,715 \text{ \AA}$ )<sup>85</sup>  $\rightarrow \text{CH}_3\text{N}(\text{SiH}_3)_2$  ( $1,726 \text{ \AA}$ )<sup>86</sup>  $\rightarrow \text{N}(\text{SiH}_3)_3$  ( $1,738 \text{ \AA}$ )<sup>87</sup>.

## 2. Структуры с пентакоординационным атомом фосфора

Эти соединения малоустойчивы. Стабильность пентагалогенидов, в частности, существенно уменьшается с ростом атомного веса галогена. Пентаиодид не известен вообще, хлорид и бромид ионизованы в кристалле соответственно на  $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$  и  $[\text{PBr}_4]^+[\text{Br}]^-$ . В газовой фазе, как это следует из КР-спектров<sup>149</sup>, также происходит диссоциация  $\text{PCl}_5 \rightarrow \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ , величина которой определяется температурой и давлением.

ТАБЛИЦА 4

Длины связей в ациклических соединениях пентакоординационного фосфора

Формула вещества	$r(\text{Pc}), \text{\AA}$		$r(\text{P} - \text{Hal}), \text{\AA}$		Метод исследования	Ссылки на литературу
	аксиальная	экваториальная	аксиальная	экваториальная		
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$	1,987 (0,006)	1,850 (0,02)	—	—	рентг.	169
$(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$	—	1,798 (0,004)	1,643 (0,003)	1,553 (0,006)	э.д.	162
$\text{CH}_3\text{PF}_4$	—	1,780 (0,005)	1,612 (0,004)	1,543 (0,004)	То же	162
$\text{HPF}_4$	—	—	1,594 (0,005)	1,55 (0,03)	м.в.	158
$\text{PF}_5$	—	—	1,577 (0,005)	1,534 (0,004)	э.д.	170
$\text{PF}_3\text{Cl}_2$	—	—	(2,05 ± ± 0,03)	(1,59 ± ± 0,03)	То же	77
$\text{PCl}_5$	—	—	2,124 (0,009)	2,020 (0,007)	»	171

Молекулы  $\text{PF}_5$ ,  $\text{PCl}_5$  и их производных в газовой фазе имеют конфигурацию правильной (симметрия  $D_{3h}$ ) или близкой к правильной тригональной бипирамиды. По данным ЯМР-, ИК- и КР-спектров<sup>12–13</sup> установлено эмпирическое правило, согласно которому в широком ряду заместителей более электроотрицательные из них занимают аксиальное положение в этой конфигурации. Правило не знает исключений для ациклических структур, по крайней мере в газовой фазе\*.

\* Для всех членов ряда  $\text{PCl}_n\text{F}_{5-n}$  из анализа колебательных спектров<sup>150, 151</sup>, измерения дипольных моментов<sup>151, 152</sup>, а также из данных ЯКР и ЯМР<sup>153</sup> следует, что эти молекулы существуют в тригонально-бипирамидальной конформации с атомами F в аксиальном положении. Колебательные спектры  $\text{CF}_3\text{PCl}_4$ <sup>154</sup>,  $(\text{CF}_3)_2\text{PCl}_3$ <sup>155</sup> и ЯМР<sup>19</sup>F-спектры  $\text{CF}_3\text{PCl}_3\text{F}$ <sup>156</sup> показывают, что более электроотрицательные (по сравнению с хлором) группы  $-\text{CF}_3$  также находятся в аксиальном положении. Тригонально-бипирамидальная структура молекулы  $\text{HPF}_4$  с экваториальным атомом H установлена из ИК-<sup>157</sup> и микроволновых спектров<sup>158</sup>. Наконец, правильность рассматриваемого обобщения подтверждается колебательными спектрами для молекул ряда  $\text{CH}_3\text{PF}_4$ <sup>159</sup>,  $\text{CCl}_4\text{PF}_4$ <sup>160</sup> и  $\text{CF}_3\text{PF}_4$ <sup>161</sup>, согласно которым группы  $-\text{CH}_3$  локализуются в экваториальном положении (симметрия  $C_{2v}$ ). Для метилпроизводных  $\text{CH}_3\text{PF}_4$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$  это найдено и электропрографически<sup>162</sup>.

В случае  $\text{CF}_3\text{PF}_4$ , правда, имеет место расхождение во мнениях. Так, в микроволновом исследовании<sup>163</sup> утверждается, что группа  $-\text{CF}_3$  занимает аксиальное положение (симметрия  $C_{3v}$ ). Однако никаких деталей структуры в этой работе не приводится, и авторы не исключают возможности присутствия других конформаций, кроме  $C_{3v}$ . Ранее аксиально замещенной модели молекулы  $\text{CF}_3\text{PF}_4$  отдавалось предпочтение на основе спектров ЯМР<sup>12</sup>.

Некоторые свидетельства возможности существования конформационных изомеров в случае молекулы  $\text{CF}_3\text{PF}_4$  (наряду с основной структурой симметрии  $C_{2v}$ ) отмечены и при расшифровке колебательных спектров<sup>161</sup>.

Согласно электронографическим данным (табл. 4), неэквивалентность аксиальной и экваториальной связей возрастает от  $0,043 \pm 0,008$  Å в  $\text{PF}_5$  до  $0,104 \pm 0,01$  Å в  $\text{PCl}_5$ . Установлено также, что с увеличением числа  $\text{CH}_3$ -заместителей возрастают и аксиальная, и экваториальная связи  $\text{PF}$ , причем аксиальная возрастает быстрее. В связи с этим на основании расчета отношения длины аксиальных связей  $\text{PF}$  в  $\text{PF}_5$  (условно принятой за единицу) и в замещенных фторфосфоранах предположена<sup>164</sup> ионная структура  $[\text{R}_4\text{P}]^+\text{F}^-$  для  $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$ . Однако никаких доказательств существования ионных структур для фторидов пентакоординированного фосфора, сравнимых с найденными для хлоридов<sup>165–168</sup>, пока нет. Смешанный галогенид  $\text{PF}_3\text{Cl}_2$  исследован электронографически еще в конце тридцатых годов. В нем была установлена эквивалентность атомов F и, следовательно, их экваториальное расположение, но найденные длины связей  $\text{PF}$  (1,59 Å) и  $\text{PCl}$  (2,05 Å) вызывают сомнение в правильности такого вывода. Колебательные спектры свидетельствуют о том, что оба аксиальных положения в  $\text{PF}_3\text{Cl}_2$  занимают атомы F<sup>13, 150</sup>. Общая тенденция состоит, по-видимому, в следующем: длины аксиальных связей в тригонально-бипирамидальных структурах изменяются приблизительно в тех же пределах, что и длины соответствующих связей трехкоординированного фосфора; длины экваториальных связей ближе к длинам ординарных связей тетракоординированного фосфора (табл. 1).

## V. ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ И КОНФОРМАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ В МОЛЕКУЛАХ АЦИКЛИЧЕСКИХ ФОСФОРОГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Изучение закономерностей внутримолекулярного вращения и конформационной изомерии становится в последнее время одной из центральных проблем теории химического строения. Однако единственной реальной возможностью подхода к этой проблеме пока является накопление и анализ экспериментального материала. Для объяснения закономерностей внутримолекулярного вращения не существует каких-либо общих приближенных представлений. Применимость каждого из множества эмпирических методов расчета потенциальных барьеров ограничена частными случаями, поскольку эти методы не имеют строгого физического обоснования.

В ряде случаев геометрию устойчивых конформаций фосфорорганических соединений удается удовлетворительно объяснить существованием взаимного отталкивания не связанных атомов данной молекулы. Из-за сильного различия характера межмолекулярных взаимодействий соотношение поворотных изомеров в смеси может быть различным в зависимости от агрегатного состояния вещества.

### 1. Соединения со связью РВ

Для соединений типа  $\text{X}_3\text{P}\cdot\text{BY}_3$  ( $\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ;  $\text{Y}=\text{H}$ ) в парах (по микроволновым данным<sup>92, 93</sup>) и кристаллической фазе (по данным колебательных спектров<sup>172</sup> и рентгенографическим<sup>95</sup>) характерна этаноподобная шахматная конформация, соответствующая минимуму стерических взаимодействий. Величина барьера внутреннего вращения ( $V_3$ ) в молекуле  $\text{F}_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$  равна  $3,24 \pm 0,15$  ккал/моль<sup>92</sup>, а в  $\text{HF}_2\text{P}\cdot\text{BH}_3$   $\sim 3,6\text{--}4,5$  ккал/моль<sup>93</sup>, т. е. близка к его величине в этане.

## 2. Соединения со связью РС

В молекулах метилфосфинов  $P(CH_3)_3$ ,  $PH(CH_3)_2$  в парах взаимная ориентация метильных групп также является шахматной, а  $V \leq 1$  ккал/моль по электронографическим данным<sup>56, 63</sup> и  $2,6 \pm 0,5$  ккал/моль по микроволновым<sup>59, 62</sup>. По микроволновым данным такова же, примерно, величина барьера вращения в  $CH_3PH_2$  ( $\sim 2$  ккал/моль<sup>55</sup>) и  $CF_3PH_2$  ( $2,36 \pm 0,08$  ккал/моль<sup>57</sup>).

В электронографическом исследовании паров  $P(C_3H_5)_3$ <sup>70</sup> найдено, что отклонения каждой из трех циклопропильных групп от их положений в шахматной конфигурации симметрии  $C_{3v}$  являются различными ( $9,5; -13, -15^\circ$ ), и «попытка интерпретировать данные, используя предположение о наличии смеси молекул с различными конформациями, оказалась бесплодной».

Для трифенилфосфина  $P(C_6H_5)_3$  в кристалле рентгенографически<sup>65</sup> найдена пропеллерообразная конформация  $C_3$  с углами между нормальными к плоскости основания фосфорной пирамиды и к плоскости фенильных колец порядка  $60^\circ$ . Молекула  $(CH_3)_3PO$  в парах<sup>111</sup> имеет симметрию  $C_{3v}$  с транс-расположением атомов Н к атому кислорода.

Для более сложных по составу структур  $CH_2YP(=O)X_2$  ( $X = F, Cl; Y = Cl, CH_3—, CH_2Cl—$ ) из колебательных спектров<sup>173</sup> в жидкой фазе найдено существование смеси транс- и гоши-конформеров с симметрией  $C_s$  и  $C_1$ . В твердой фазе в случае фторидов остаются конформеры с симметрией  $C_1$ , в то время как в случае хлоридов — с более высокой симметрией  $C_s$ .

Электронографическое исследование паров  $C_6H_5P(=O)Cl_2$ <sup>129</sup> показало, что наиболее вероятной для этого соединения является конформация с копланарным расположением фенильного кольца и связи Р=О. Такая конформация соответствует минимуму стерических взаимодействий. При этом барьер вращения вокруг связи РС  $\sim 1$  ккал/моль.

В молекулах соединений пентакоординированного фосфора  $CH_3PF_4$  и  $(CH_3)_2PF_3$  в парах электронографическое исследование<sup>162</sup> не позволило охарактеризовать внутреннее вращение  $CH_3$ -группы. Барьер вращения в  $CH_3PF_4$  очень невелик ( $\sim 10$  ккал/моль), из чего делается предположение о наличии свободного вращения. В то же время барьер внутреннего вращения в молекуле  $CF_3PF_4$ , согласно микроволновым данным<sup>153</sup>, равен  $5,0 \pm 1,5$  ккал/моль.

## 3. Соединения со связью PN

Обычная величина барьера вращения относительно связи PN в ряду аминофосфинов  $R_1R_2NPR_3R_4$  ( $R_1 = CH_3; R_2 = H, CH_3, C_6H_5—CH_2; R_3 = Cl, C_6H_5, CF_3; R_4 = Cl, C_6H_5, CF_3$ ), по данным из низкотемпературных ЯМР-спектров<sup>174—178</sup>, колеблется в интервале  $\sim 9—14$  ккал/моль\*. Это значительно больше, чем в случае связей РВ и РС (см. выше). Показано также<sup>174</sup>, что величина барьера в частности в аминофосфинах с геминальным замещением на атоме фосфора ( $R_3=R_4=Cl, C_6H_5$ ), зависит от размера заместителей  $R_1$  и  $R_2$ , соединенных с атомом азота. В случае если один из этих заместителей — с разветвленной цепью (например,  $R_1 = C_6H_5—CH_2—$ ;  $R_2 = CH_3—$ ), величина барьера на 2—3 ккал/моль больше (до  $\sim 14$  ккал/моль), чем в случае  $R_1 = R_2 = CH_3—$  ( $\sim 11$  ккал/моль).

Недавно появились исследования, указывающие на возможность существования поворотной изомерии относительно связи PN в соедине-

\* В соединении  $CH_3NH—P(CF_3)_2$ , согласно оценке из ИК-спектров<sup>179</sup>, барьер вращения равен  $\sim 20$  ккал/моль. Однако эта величина опровергается в работе<sup>176</sup>.

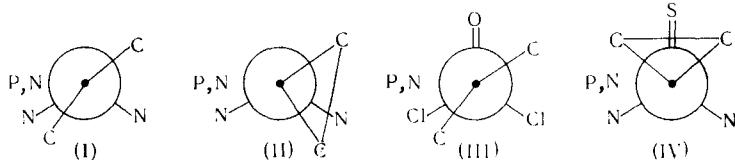
ниях с трехкоординационным фосфором<sup>179, 180</sup>. Такая возможность следует, в частности, из ЯМР-спектров<sup>180</sup> соединения  $C_6H_{12}NPF_2$ . На основе ИК-спектров<sup>179</sup> для соединения  $CH_3NH-P(CF_3)_2$  в газовой фазе, жидкости и бензольном растворе предположено существование смеси двух *гош*-изомеров: первый — где атом водорода и второй (в меньшем количестве) — где метильная группа, оказывается между группами —  $CF_3$ ; свободное вращение в этом случае имеет место при температуре  $> 88^\circ$ . Однако авторы исследования<sup>176</sup> считают, что особенности ИК-спектров в последнем случае нельзя интерпретировать подобным образом, т. е. в смысле существования смеси изомеров. Ими найдено, что только при  $< -120^\circ$   $N$ -дейтерированный образец  $CH_3ND-P(CF_3)_2$  содержит два изомера в соотношении 4 : 1, и из стерических соображений предположено преобладание изомера с атомом изотопа водорода между группами —  $CF_3$ .

Дискуссионным является вопрос об энергетической выгодности того или иного конформера. Как и в рассмотренных выше примерах, стерически более выгодной *гош*-конформации отдается предпочтение в случае молекулы  $C_6H_5(CH_3)NPF_2$  из ЯМР-спектров<sup>180</sup>. Та же конформация найдена рентгенографически для молекул  $(CH_3)_2NPF_2$ <sup>73</sup>.

Вместе с тем авторы одного из ЯМР-исследований<sup>174</sup> утверждают, что по крайней мере симметрично замещенные амидофосфины  $(CH_3)_2NP(C_6H_5)_2$  и  $(CH_3)_2NPCl_2$  существуют в стерически менее выгодной *анти*-конформации. Этот вывод отвергается в другом ЯМР-исследовании<sup>176</sup>, в котором для молекулы  $(CH_3)_2NPCl_2$  отдается предпочтение *гош*-конформаций.

Для той же молекулы  $(CH_3)_2NPCl_2$  электронографически<sup>72</sup> в парах найдена *анти*-конформация. *Анти*-конформация, кроме того, является наиболее стабильной в случае дифосфинов (см. ниже) и гидразинпропизводных.

Поворотные формы молекул  $P[N(CH_3)_2]_3$  и  $P[N(CH_2)_2]_3$ , найденные электронографически в парах<sup>71</sup>

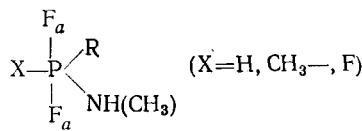


тоже не являются наиболее благоприятными с точки зрения стерических взаимодействий (модели I и II).

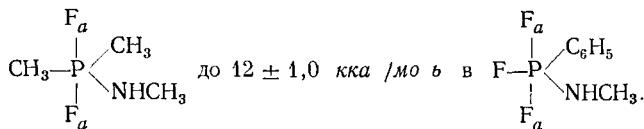
Для соединений тетракоординационного фосфора экспериментальных данных сравнительно мало. Для молекулы  $(CH_3)_2NP(=O)Cl_2$  электронографически<sup>72</sup> в парах найдена несимметричная конформация (модель III), существование которой подтверждено ЯКР-спектрами<sup>181</sup>. В то же время рентгенографически<sup>142</sup> для молекулы  $P(=S)[N(CH_2)_2]_3$  найдена конформация, близкая к  $C_{3v}$  (модель IV).

Для монозамещенных амидов  $RNHP(=S)Cl_2$  из колебательных спектров<sup>182–184</sup> в жидкой фазе и в растворах показано существование смесей двух поворотных изомеров. Дизамещенные амиды  $R_2NP(=S)Cl$  в этих условиях существуют в одной конформации<sup>182</sup>. Отмечается, что наличие одной изомерной формы в случае  $R_2NP(=S)Cl_2$  нельзя объяснить стерическими затруднениями поворота  $R_2N$ -группы вокруг связи PN. Геометрические параметры фрагментов около атома азота ди- и монозамещенных амидов близки по величине, и, следовательно, стерические затруднения должны быть примерно одинаковыми.

Для соединений с пентакоординационным фосфором типа



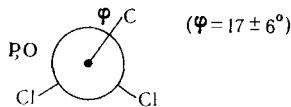
из ЯМР-спектров<sup>185, 186</sup> определены барьеры вращения — NHCH<sub>3</sub>-групп. Их величины изменяются от  $5,0 \pm 1,5$  ккал/моль в



Столь высокие значения связывают с существованием внутримолекулярных водородных связей — NHCH<sub>3</sub>-групп с одним из аксиальных атомов F<sub>a</sub>, о чем свидетельствует найденная неэквивалентность атомов F<sub>a</sub>.

#### 4. Соединения со связью РО

В соответствии с данными колебательных спектров<sup>187</sup> для молекулы CH<sub>3</sub>OPCl<sub>2</sub> в парах и жидкой фазе найден один конформер с симметрией C<sub>s</sub>. Величина барьера вращения 1,0 ккал/моль (1,6 ккал/моль для дейтерированного производного). Из двух возможных ориентаций метоксигруппы сделать выбор оказалось невозможным. По электронографическим данным<sup>75</sup> статистически средняя конформация этой молекулы в парах несколько искажена от C<sub>s</sub>



и близка к более выгодной с точки зрения стерических взаимодействий.

Из колебательных спектров молекулы (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>P=S<sup>188</sup> следует, что в жидкой фазе присутствуют по крайней мере два конформера, а в кристаллической фазе — один. Структура этой молекулы в кристаллической фазе не исследована, но для молекулы (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P=S<sup>134</sup> рентгенографически найдена конформация симметрии C<sub>3</sub> с углом  $\phi < 90^\circ$  (см. выше). Колебательные спектры, полученные для соединений ROP(=Y)X<sub>2</sub> (R = =CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; X = F, Cl; Y = O, S) в парах, жидкости, растворах и твердой фазе<sup>189–194</sup>, свидетельствуют о наличии по крайней мере двух конформеров во всех этих случаях. Конкретные конформации из спектров не установлены, но предполагается, что одна из них имеет симметрию C<sub>s</sub>.

В работе<sup>194</sup> показано, что для молекулы CH<sub>3</sub>OP(S)Cl<sub>2</sub>, в предположении существования притяжения (но не отталкивания!) между CH<sub>3</sub>-группой и атомами Cl и S, можно выбрать две модели ( $\phi = 0^\circ$  и  $\phi = 120^\circ$ ) так, что расчетные частоты согласуются с наблюдаемыми экспериментально для растворов этого вещества.

#### 5. Соединения со связью PP

Для молекул типа P<sub>2</sub>X<sub>4</sub> наиболее вероятными с точки зрения стерических взаимодействий являются анти- (симметрия C<sub>2h</sub>) и гош- (симметрия C<sub>2</sub>) конформации<sup>11</sup>. В галогенпроизводных, по-видимому, реализуется менее выгодная из них анти-конформация. В случае молекулы P<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> это показано спектроскопически для всех трех фаз<sup>195</sup>. Предпочтение анти-конформации отдается и в случае молекулы P<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>186</sup>. Неко-

торое время обсуждался вопрос о возможности изменения конформации молекулы  $P_2I_4$  при переходе из одной фазы в другую. Из спектров КР<sup>197</sup> и рентгенографически<sup>78</sup> в кристаллической фазе для  $P_2I_4$  найдена симметрия  $C_{2h}$ . Вместе с тем на основании измерения дипольных моментов<sup>198</sup> и расшифровки ИК-спектров<sup>197, 199</sup> утверждали, что в растворе  $CS_2$  в отличие от кристаллической фазы эта молекула имеет симметрию  $C_2$ . Однако позднее повторное спектроскопическое исследование<sup>200</sup> показало, что симметрия  $C_{2h}$  у  $P_2I_4$  остается и в растворе  $CS_2$ , причем некоторая аномалия в ИК-спектрах растворов была объяснена<sup>201</sup> существованием равновесия  $3P_2I_4 \rightleftharpoons 4PI_3 + \frac{1}{2}P_4$ .

Колебательные спектры молекулы  $P_2H_4$  в парах, жидкости и твердой фазе<sup>202–204</sup> интерпретируются, однако на основе *гош*-конформации. В случае жидкой фазы спектр<sup>203</sup> усложнялся благодаря присутствию продуктов распада исследуемого соединения. В то же время спектр ЯМР<sup>205</sup> показал эквивалентность атомов водорода в  $P_2H_4$ . Хотя это явление автор исследования истолковывает как свидетельство быстрой интерконверсии между различными конформерами, оно не противоречит также возможности существования фиксированных *анти*- или затененной (*цик*-) конформаций.

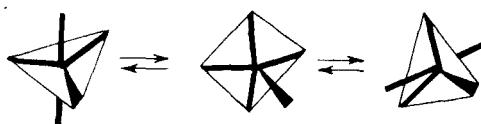
В случае молекулы  $P_2(CH_3)_4$  расшифровка ИК-спектров<sup>206</sup> показала, что в кристаллической фазе существует только *анти*-конформация, в то время как в жидкой присутствуют как *анти*-, так и *гош*-конформеры. Сделать какой-либо вывод относительно конформации этой молекулы в газовой фазе оказалось невозможным. ПМР-спектры<sup>207</sup> жидкой фазы  $P_2(CH_3)_4$  не согласуются с существованием *анти*-конформера.

Для ряда структур типа  $R_4P_2(=S)_2$  ( $R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$ ) *транс*-конформация симметрии  $C_{2h}$  найдена как в кристаллической фазе (рентгенографически<sup>135–137</sup> и из ИК-спектров<sup>208–212</sup>), так и в жидкости и в разбавленном растворе (из ИК-спектров<sup>212</sup>). Некоторые различия между спектрами дифосфинидсульфидов в кристаллической фазе и в жидкости связываются<sup>11</sup> с возможностью заторможенного вращения вокруг связей РС. Но для молекулы  $(CH_3)_4P_2 \cdot 2BH_3$  в наиболее стабильной из кристаллических модификаций этого вещества найдены 3 конформации<sup>97</sup>.

## 6. «Псевдовращение» в соединениях пентакоординированного фосфора

Спектры ЯМР пентафторида фосфора  $PF_5$  и ряда его производных  $PX_{5-n}F_n$  свидетельствуют об эквивалентности ядер F в этих соединениях<sup>12–16, 213</sup>. Эквивалентность, в частности в соединениях  $PXF_4$ , могла бы соответствовать действительной равновесной конфигурации типа тетрагональной пирамиды с симметрией  $C_{4v}$ . Однако, как уже отмечалось выше, для соединений пентакоординированного фосфора характерна исключительно тригонально-бипирамидальная конфигурация.

Для объяснения эффекта, наблюдаемого в спектрах ЯМР, привлекается представление о «псевдовращении» — внутримолекулярном процессе, результатом которого является переход двух экваториальных атомов в аксиальные положения и наоборот<sup>15, 16, 214</sup>. Процесс сопровождается деформацией валентных углов:



В результате первоначальная тригональная бипирамида оказывается повернутой на  $90^\circ$  относительно экваториальной связи, выделенной на диаграмме. Такая инверсия аналогична в определенном смысле инверсии в молекуле аммиака<sup>215</sup> и может быть вызвана внутримолекулярными колебаниями<sup>216</sup>. Расчеты дают следующие значения энергетических барьеров «псевдовращения» (ккал/моль):  $\text{PF}_5$  7,6;  $\text{PClF}_4$  10,9;  $\text{CH}_3\text{PF}_4$  15,0;  $\text{PCl}_5$  13,5. Систематический анализ возможных изомерных форм, вызванных «псевдовращением» в тригонально-бипирамидальных молекулах, приведен в работе<sup>217</sup>.

Вместе с тем необходимо отметить, что имеющиеся данные не позволяют пока однозначно установить истинный механизм рассматриваемой внутримолекулярной инверсии. Спектры КР, полученные для молекулы  $\text{PF}_5$  в газовой и жидкой фазах<sup>218</sup>, не доказывают существования описанного выше механизма этого процесса, однако и не противоречат выдвинутой гипотезе. В некоторых специфических случаях предлагаются и другие возможные пути осуществления таких перегруппировок<sup>16, 219</sup>.

\* \* \*

Молекулярные структуры фосфорорганических соединений рассмотрены в обзоре на основе классической теории строения. При этом не ставилась задача исследовать согласование приближенных электронных представлений, в частности представлений о  $p_\pi-d_\pi$ -взаимодействиях, и закономерностей в геометрическом строении. Эта проблема является сложной и дискуссионной<sup>220</sup> и требует специального анализа.

Закономерности геометрического строения молекул, выявленные путем анализа экспериментальных данных, позволяют предсказывать величину структурных параметров еще не исследованных соединений, а также изучать зависимость различных свойств веществ от строения их молекул.

В настоящее время имеется структурная информация для фосфорорганических соединений с различным координационным числом атома фосфора.

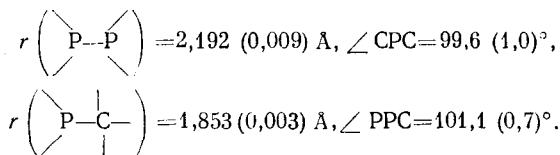
Длина связей фосфор — элемент зависит как от валентного состояния атомов, образующих данную связь, так и атомов ближайшего ее окружения. Валентные углы атома фосфора являются довольно характеристическими величинами при данном координационном числе атома фосфора.

Менее определены закономерности в молекулярных конформациях, обусловленные вращением около связи фосфор — элемент. Стерические взаимодействия играют значительную роль, но не во всех случаях определяют конформацию молекул.

## ДОПОЛНЕНИЕ

В то время как обзор готовился к набору, в печати появился ряд новых публикаций об исследованиях строения ациклических фосфорорганических соединений. В ряде случаев (там, где речь шла о повторном исследовании некоторых структур или имели место более подробные сообщения с уточнением ранее опубликованных данных) соответствующие исправления внесены в основной текст обзора. Кроме того, заслуживает внимания следующее.

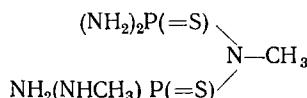
Электронографическое исследование строения тетраметилдифосфина  $\text{P}_2(\text{CH}_3)_4$ <sup>221</sup>, очевидно, завершает дискуссию о наиболее предпочтительной конформации этой молекулы (см. выше). В газовой фазе для  $\text{P}_2(\text{CH}_3)_4$  найдена конформация, близкая к анти-. При этом угол отклонения от анти-формы ( $16^\circ$ ) меньше, чем установленная в работе погрешность определения этого угла ( $23^\circ$ ). Среди остальных найденных параметров молекулы тетраметилдифосфина:



Авторы исследования отмечают, что геометрические параметры дифосфина близки по величине к найденным в аналогах — монофосфинах (см., в частности, табл. 2).

*Колебательные спектры молекулы*  $\text{N}[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_3$  не согласуются с плоской конфигурацией фрагмента  $\text{NP}_3$  и расшифрованы на основе пирамидальной структуры<sup>222</sup>. Полученный несколько ранее ИК-спектр паров этого соединения<sup>223</sup>, казалось, не опровергал предположения о плоскости фрагмента  $\text{NP}_3$ . Однако, как отмечают авторы<sup>222</sup>, в этом спектре слишком слабо проявились некоторые важные частоты, благодаря чему оставалось много неопределенностей. Поскольку, как говорится в статье<sup>222</sup>, конформационный анализ не подтвердил плоскости фрагмента  $\text{NP}_3$ , были дополнительно получены ИК-спектры и лазерные спектры КР в жидкой фазе. Изучение всех имеющихся спектров<sup>222, 223</sup> показало, что атом азота в этом соединении можно действительно считать находящимся вне плоскости  $\text{P}_3$ . Нельзя исключить, вместе с тем, возможности существования равновесия между плоской и пирамидальной структурами.

В случае пирамидальной конфигурации молекулы  $\text{N}(\text{P}(\text{CF}_3)_2)_3$  роль атомов F, несмотря на их электроноакцепторные свойства, состоит, по мнению авторов<sup>222</sup>, скорее в осаблении связей PN, чем в их упрочнении. В связи с этим интересно вспомнить, что в соединении

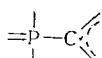


исследованном рентгенографически в кристаллической фазе<sup>141</sup>, длина связи атомов P с центральным атомом N на 0,06 Å больше остальных связей  $=\text{P}-\text{N}\diagdown$ . При этом центральный атом N имеет, однако, плоскую конфигурацию связей.

*Рентгенографическое исследование строения триэтинилфосфита*  $\text{P}(\text{C}\equiv\text{CH})_3$ <sup>224</sup> показало, что эта молекула в кристаллической фазе обладает симметрией  $C_{3v}$ . Средние значения основных геометрических параметров следующие:  $r(\text{P}-\text{C}\equiv)=1,75$  Å,  $\angle \text{CPC}=101^\circ$ . Характерной особенностью является нелинейность фрагмента  $\text{P}-\text{C}\equiv\text{C}$  (отклонение от линейности до  $11^\circ$ ). Подобный эффект отмечался и в ранее исследованных рентгенографически структурах  $\text{P}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)_3$ <sup>68</sup> и  $\text{P}(\text{C}\equiv\text{N})_3$ <sup>69</sup>.

*Анализ ИК-спектров*, полученных во всех трех фазах, свидетельствует о наличии у соединений ряда  $(\text{CF}_3)_2\text{PXY}$  (где X=O, S; Y=H, D) двух вращательных изомеров с симметрией  $C_s$ <sup>225</sup>.

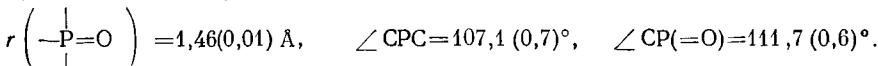
Благодаря *рентгенографическому исследованию строения трифенилфосфиноксида*  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}$ <sup>226</sup> появился критерий, позволяющий количественно оценивать влияние окружения на длину связи типа



Длина этой связи в молекуле  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}$ , равная 1,76 (0,01) Å, та же, что и найденная электронографически в молекуле  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(=\text{O})\text{Cl}_2$  (см. табл. 3Б). Характерно, что связь  $=\text{P}-\text{C}$  тоже не изменяется в пределах ошибки эксперимента при переходе от молекулы  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{O}$  к молекуле  $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$  (табл. 3Б). Однако в ряду

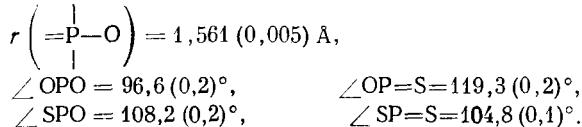
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O} \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{NR} \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}=\text{C}=\text{X} \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$

длина связи  $=\text{P}-\text{C}$  возрастает до 1,82 Å (табл. 3Б). Остальные параметры молекулы  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}$  имеют следующие значения:

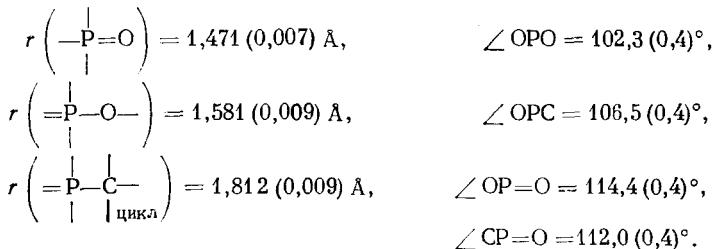


*Рентгенографическое исследование строения* молекулы  $[(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{PS}_2]_2$ <sup>227</sup> — лишь второй случай, когда определена длина ординарной связи PS. В этой молекуле укороче-

ние  $r(-\overset{\mid}{P}=\overset{\mid}{S})=1,908$  (0,003) Å по сравнению с  $r(-\overset{\mid}{P}-\overset{\mid}{S})=2,072$  (0,002) Å составляет  $\sim 0,16$  Å, т. е. такое же, как и в молекуле  $[(CH_3O)_2PS_2]_2Te$  (табл. 3). Остальные параметры, найденные в работе<sup>224</sup>:



Укорочение  $r(-\overset{\mid}{P}=O)$  по сравнению с  $r(-\overset{\mid}{P}-O-)$ , найденное рентгенографическим исследованием строения  $(CH_3O)_2P(=O)R$ <sup>228</sup> (где R — радикал, 3-окси-2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофuran), составляет только  $\sim 0,11$  Å. Параметры этой структуры:



В соответствии с колебательными спектрами<sup>229</sup> молекула  $C_6H_5S-PF_4$  имеет экваториально-замещенную тригонально-бипирамидальную структуру.

Повторное рентгенографическое исследование структуры  $(CH_3)_4P_2S_2$ <sup>230</sup> (ср. данные<sup>135</sup>, табл. 3) показало, что в кристаллической ячейке вещества содержатся два типа молекул со следующими параметрами:

	Молекула I	Молекула II
$r\left(\begin{array}{c} \mid \\ =P-P= \\   \\   \end{array}\right)$	2,245 (0,006) Å	2,161 (0,004) Å
$r\left(\begin{array}{c} \mid \\ -P=S \\   \end{array}\right)$	1,951 (0,003) Å	1,970 (0,004) Å
$r\left(\begin{array}{c} \mid \\ =P-C- \\   \\   \end{array}\right)$	1,800 (0,008) Å	1,820 (0,008) Å
$\angle CP=S$	115,0 (0,3)°	115,0 (0,3)°
$\angle PP=S$	111,0 (0,2)°	112,0 (0,2)°
$\angle CPC$	103,5 (0,4)°	105,3 (0,4)°
$\angle PPC$	105,6 (0,3)°	104,3 (0,4)°

Авторы исследования не находят иной причины наблюдаемого различия в длинах связей между молекулами I и II помимо влияния стерических факторов.

Электронографическим методом показано<sup>231</sup>, что в газовой фазе молекулы  $(CH_3)_2NPF_2$  и  $H_2NPF_2$  имеют гош-конформацию (молекула  $(CH_3)_2NPF_2$  имеет гош-конформацию и в кристаллической фазе<sup>73</sup>). Приводятся следующие основные геометрические параметры этих молекул:

	$(CH_3)_2NPF_2$	$H_2NPF_2$
$r(\rangle P-F \langle)$	1,589 (0,003) Å	1,581 (0,003) Å
$r(\rangle P-N \langle)$	1,684 (0,008) Å	1,661 (0,007) Å
$\angle FPN$	97 (4)°	101,0 (1,1)°
$\angle FPF$	99 (3)°	95,3 (1,1)°

Найдено, что конфигурация валентных связей атома азота в рассматриваемых соединениях в газовой фазе является неплоской (сумма валентных углов равна соответственно

всего 348,4 и 346°), тогда как в кристаллической фазе фрагмент  $\text{PNC}_2$  в молекуле  $(\text{CH}_3)_2\text{NPF}_2$  плоский. При этом отмечается, что в случае  $(\text{CH}_3)_2\text{NPF}_2$  длина связи  $\text{PN}$ , найденная в газовой фазе, на 0,056 Å больше найденной в кристаллической фазе, а длина связи  $\text{PF}$  — на 0,021 Å меньше (табл. 2).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Паулинг, Природа химической связи, ГОНТИ, ХЛ, М., 1947.
2. V. Shomaker, D. P. Stevenson, J. Am. Chem. Soc., **63**, 37 (1941).
3. В. М. Татевский, Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах, Изд. МГУ, М., 1953.
4. В. М. Татевский, ДАН, **101**, 515, 901 (1955).
5. В. М. Татевский, В. П. Спиридовов, Вестник МГУ, сер. хим., **4**, 3 (1962).
6. Topics in Phosphorous Chemistry, Ed. D. E. C. Corbridge, M. S. Pearson, C. Walling, Intersc. Publ. N. Y., London, Sydney, Toronto, Vol. 3, 1965.
7. Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Jons, Sci. ed. L. S. Sutton, Chem. Soc. Spec. Publ. № 11, 18. London, 1958—1965.
8. R. Kisliuk, J. Chem. Phys., **22**, 86 (1954).
9. Г. И. Дроzd, Усп. химии, **39**, 3 (1970).
10. A. H. Cowley, J. Chem. Educ., **41**, 530 (1964).
11. A. H. Cowley, Chem. Rev., **65**, 617 (1965).
12. E. L. Muettterties, W. Mahler, R. Schmutzler, Inorg. Chem., **2**, 613 (1963).
13. E. L. Muettterties, W. Mahler, K. J. Packer, R. Schmutzler, Там же, **3**, 1298 (1964).
14. P. C. Van der Voorn, P. S. Drago, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3255 (1966).
15. E. L. Muettterties, R. A. Schunn, Quart. Rev., **20**, 245 (1966).
16. E. L. Muettterties, Inorg. Chem., **6**, 635 (1967).
17. A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 3-rd Edit., Oxford, 1962.
18. Дж. Р. Ван Везер, Фосфор и его соединения, ИЛ., М., 1962.
19. Р. Хадсон, Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений. «Мир», М., 1967.
20. Topics in Stereochemistry. Ed. E. L. Eliel, N. L. Allinger, Intersc. Publ. N. Y., London, Sydney, Toronto, Vol. 3, 1968.
21. K. Dimroth, P. Hoffmann, Chem. Ber., **99**, 1325 (1966).
22. R. Allmann, Там же, **99**, 1332 (1966).
23. I. Kawada, R. Allmann, Angew. Chem., **80**, 40 (1968).
24. G. Davidson, E. A. V. Ebsworth, G. M. Sheldrick, L. A. Woodward, Spectrochim. Acta, **22**, 67 (1966).
25. G. Davidson, L. A. Woodward, E. A. V. Ebsworth, G. M. Sheldrick, Там же, **23A**, 2609 (1967).
26. R. E. Hester, K. Jones, Chem. Comm., **1966**, 317.
27. S. Gaddock, G. Davidson, E. A. V. Ebsworth, L. A. Woodward, Там же, **1965**, 515.
28. B. Beagley, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, J. Chem. Soc., **1968A**, 3002, 3006.
29. D. W. H. Rankin, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, B. Beagley, T. G. Hewitt, J. Inorg. Nuclear. Chem., **31**, 2351 (1969).
30. D. C. McKeon, Spectrochim. Acta, **24A**, 1253 (1968).
31. H. Siebert, J. Eints, J. Mol. Str., **4**, 23 (1969).
32. F. A. Cotton, J. Chem. Phys., **35**, 228 (1961).
33. R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, Quart. Rev., **11**, 339 (1957).
34. R. J. Gillespie, J. Am. Chem. Soc., **85**, 4672 (1963).
35. R. E. Rundle, Acta Cryst., **14**, 585 (1961).
36. R. E. Rundle, J. Am. Chem. Soc., **85**, 112 (1963).
37. E. E. Havinga, E. H. Wiebenga, Rec. trav. chim., **78**, 724 (1959).
38. L. S. Bartell, Inorg. Chem., **5**, 1635 (1966).
39. R. J. Gillespie, Там же, **5**, 1634 (1966).
40. M. Halman, C. Degani, L. Laulicht, S. Pinchas, Spectrochim. Acta, **20**, 1289 (1964).
41. L. S. Bartell, J. Chem. Phys., **23**, 1219 (1955).
42. K. Kuchitsu, L. S. Bartell, Там же, **35**, 1945 (1961).
43. M. I. Davis, J. E. Bogg, D. Coffey, H. P. Hanson, J. Phys. Chem., **69**, 3727 (1965).
44. D. Coffey, Ph. D. thesis University of Texas, 1967.
45. R. C. Woods, J. Chem. Phys., **46**, 4789 (1967).
46. R. W. Kilb, C. C. Lin, E. B. Wilson, Там же, **26**, 1695 (1957).
47. R. L. Livingston, G. Vaughan, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4866 (1956).
48. B. Beagley, T. G. Hewitt, Trans. Faraday Soc., **64**, 2561 (1968).
49. L. F. Thomas, J. S. Heeks, J. Sheridan, Ztschr. Electrochem., **61**, 935 (1957).

50. L. S. Bartell, H. K. Higginbotham, *J. Chem. Phys.*, **42**, 851 (1965).  
 51. Л. В. Вилков, И. И. Назаренко, Р. Г. Костяновский, *Ж. структ. химии*, **9**, 1075 (1968).  
 52. W. Kuchen, H. Buchwald, *Chem. Ber.*, **91**, 2296 (1958).  
 53. L. S. Bartell, R. C. Hirst, *J. Chem. Phys.*, **31**, 449 (1959).  
 54. C. A. Burris, A. Jacke, W. Gordy, *Phys. Rev.*, **95**, 706 (1954).  
 55. T. Kojima, E. L. Breig, C. C. Lin, *J. Chem. Phys.*, **35**, 2139 (1961).  
 56. L. S. Bartell, *Там же*, **32**, 832 (1960).  
 57. I. J. M. Wang, C. O. Britt, A. H. Cowley, J. E. Bogg, *Там же*, **48**, 812 (1968).  
 58. L. A. Dinsmore, C. O. Britt, J. E. Bogg, *Там же*, **54**, 915 (1971).  
 59. R. Nelson, *Там же*, **39**, 2382 (1963).  
 60. R. E. Kuszkowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1705 (1968).  
 61. J. R. Tyler, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1170 (1964).  
 62. D. R. Lide, D. E. Mann, *Там же*, **29**, 914 (1958).  
 63. L. S. Bartell, L. O. Brockway, *Там же*, **32**, 512 (1960).  
 64. H. J. M. Bowen, *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 463 (1954).  
 65. J. J. Daly, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 3799.  
 66. H. J. Kuhn, K. Plieth, *Naturwiss.*, **53**, 359 (1966).  
 67. J. C. J. Bart, *Acta Cryst.*, **25B**, 489 (1969).  
 68. D. Moortz, G. Sassenmannhausen, *Ztschr. anorg. Chem.*, **355**, 200 (1967).  
 69. R. Emerson, D. Britton, *Acta Cryst.*, **17**, 1134 (1964).  
 70. L. D. Ray, M. I. Davis, Thesis of Third Austin Symposium on Gas Phase Molecular Structure, Austin, Texas, USA, March 2–4, 1970.  
 71. Л. В. Вилков, Л. С. Хайкин, В. В. Евдокимов, *Ж. структ. химии*, **10**, 1101 (1969).  
 72. Л. В. Вилков, Л. С. Хайкин, *ДАН*, **168**, 810 (1966).  
 73. E. D. Morris, C. E. Nordman, *Inorg. Chem.*, **8**, 1673 (1969).  
 74. Л. С. Хайкин, Л. В. Вилков, *Ж. структ. химии*, **10**, 722 (1969).  
 75. В. А. Наумов, Н. М. Зарипов, В. Г. Дашевский, *Ж. структ. хим.*, **12**, 158 (1971).  
 76. Y. Morino, K. Kuchitsu, T. Moritani, *Inorg. Chem.*, **8**, 867 (1969).  
 77. L. O. Brockway, J. Y. Beach, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1836 (1938).  
 78. Y. C. Leung, J. Wasser, *J. Phys. Chem.*, **60**, 539 (1956).  
 79. P. Kisliuk, C. H. Townes, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1109 (1950).  
 80. K. Hedberg, M. Iwasaki, *Там же*, **36**, 589 (1962).  
 81. M. W. Leister, L. E. Sutton, *Trans. Faraday Soc.*, **37**, 393 (1941).  
 82. S. M. Swingle, *Acta Cryst.*, **3**, 46 (1950).  
 83. K. Rossman, R. N. Rao, H. H. Nelson, *J. Chem. Phys.*, **24**, 103 (1956).  
 84. W. F. Arendale, W. H. Fletcher, *Там же*, **21**, 1898 (1953).  
 85. L. V. Vilkov, N. A. Tarasenko, *Chem. Comm.*, **1969**, 1176.  
 86. C. Glidewell, D. W. H. Rankin, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, *J. Mol. Struct.*, **4**, 215 (1969).  
 87. K. Hedberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6491 (1955).  
 88. D. W. J. Cruickshank, *Acta Cryst.*, **17**, 671 (1964).  
 89. L. N. Beard, P. G. Lenhart, *Там же*, **24B**, 1529 (1968).  
 90. J. W. Cox, E. R. Correy, *Chem. Comm.*, **1969**, 205.  
 91. M. L. Ziegler, *Ztschr. anorg. Chem.*, **362**, 257 (1968).  
 92. R. L. Kuczowski, D. R. Lide, *J. Chem. Phys.*, **46**, 357 (1967).  
 93. J. P. Pasinski, R. L. Kuczowski, *Там же*, **54**, 1903 (1971).  
 94. B. G. Deboer, A. Zalkin, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.*, **8**, 836 (1969).  
 95. C. E. Nordmann, *Acta Cryst.*, **13**, 535 (1960).  
 96. M. D. LaPrade, C. E. Nordmann, *Inorg. Chem.*, **8**, 1669 (1969).  
 97. H. L. Carrall, J. Donohue, *Acta Cryst.*, **24B**, 699 (1968).  
 98. J. C. J. Bart, *J. Chem. Soc.*, **1969B**, 350.  
 99. J. J. Daly, P. J. Wheatey, *Там же*, **1966A**, 1703.  
 100. J. J. Daly, *Там же*, **1967A**, 1913.  
 101. T. S. W. Mak, J. Trotter, *Acta Cryst.*, **18**, 81 (1965).  
 102. P. J. Wheatey, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 5785.  
 103. F. S. Stephens, *Там же*, **1965**, 5640; 5658.  
 104. T. S. Cameron, C. K. Prout, *Там же*, **1969C**, 2292.  
 105. A. S. Bailey, J. M. Peach, T. S. Cameron, C. K. Prout, *Там же*, **1969C**, 2295.  
 106. T. A. Margulis, D. H. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 995 (1961).  
 107. G. Chioccola, J. J. Daly, *J. Chem. Soc.*, **1968A**, 568.  
 108. G. W. Adamson, J. C. J. Bart, *Там же*, **1970A**, 1452.  
 109. T. S. Cameron, C. K. Prout, *Там же*, **1969C**, 2285.  
 110. T. S. Cameron, C. K. Prout, *Там же*, **1969C**, 2281.  
 111. H. K. Wang, *Acta Chem. Scand.*, **19**, 879 (1965).  
 112. F. Giordano, A. Ripamonti, *Acta Cryst.*, **22**, 678 (1967).  
 113. M. -ul-Haque, C. N. Caughey, *Chem. Comm.*, **1966**, 921.

114. L. Dunn-Chai, *Acta Chem. Sinica*, **31**, 155 (1965).
115. G. Samuel, R. Weiss, *Tetrahedron Letters*, **1969**, 2803 и 3529; *Tetrahedron*, **26**, 3005 и 3951 (1970).
116. G. J. Bullen, F. S. Stephens, R. J. Wade, *J. Chem. Soc.*, **1969A**, 1804.
117. L. Born, *Acta Cryst.*, **25B**, 1460 (1969).
118. S. Furberg, *Acta Chem. Scand.*, **9**, 1557 (1955).
119. A. D. Mighell, J. P. Smith, W. E. Brown, *Acta Cryst.*, **25B**, 776 (1969).
120. S. Furberg, P. Landmark, *Acta Chem. Scand.*, **11**, 1505 (1957).
121. M. Calleri, J. C. Speakman, *Acta Cryst.*, **17**, 1097 (1964).
122. J. D. Dunitz, J. S. Rollett, Там же, **9**, 327 (1956).
123. M. -ul-Haque, C. N. Caughlan, Там же, **26B**, 1528 (1970).
124. G. W. Svetich, C. N. Caughlan, Там же, **19**, 645 (1965).
125. Q. Williams, J. Sheridan, W. Gordy, *J. Chem. Phys.*, **20**, 164 (1952).
126. L. F. Centofanti, R. L. Kuczowski, *Inorg. Chem.*, **7**, 2582 (1968).
127. T. Moritani, K. Kuchitsu, Y. Morino, Там же, **10**, 344 (1971).
128. В. А. Наумов, В. Н. Семашко, *Ж. структ. химии*, **12**, 317 (1971).
129. Л. В. Вилков, Н. И. Садова, И. Ю. Зильберг, Там же, **8**, 528 (1967).
130. K. Olie, F. C. Mijlhoff, *Acta Cryst.*, **25B**, 974 (1969).
131. J. M. Seckrist, L. O. Brockway, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1941 (1944).
132. C. I. Branden, I. Lindquist, *Acta Chem. Scand.*, **17**, 353 (1963).
133. Y. Hermodsson, *Arkiv Kemi*, **30**, 15 (1969).
134. M. van Meersche, A. Leonard, *Acta Cryst.*, **12**, 1053 (1959).
135. C. Pedone, A. Sirigu, *J. Chem. Phys.*, **47**, 339 (1967).
136. S. N. Dutta, M. M. Woolison, *Acta Cryst.*, **14**, 178 (1961).
137. P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 523.
138. S. Husebye, *Acta Chem. Scand.*, **20**, 51 (1966).
139. S. Husebye, Там же, **23**, 1389 (1969).
140. G. Lepicard, D. de Saint-Giniez-Liebig, A. Jaurent, C. Rerat, *Acta Cryst.*, **25B**, 617 (1969).
141. M. L. Ziegler, J. Weiss, *Ztschr. anorg. Chem.*, **361**, 136 (1968).
142. E. Subramanian, J. Trotter, *J. Chem. Soc.*, **1969A**, 2309.
143. S. Husebye, *Acta Chem. Scand.*, **20**, 24 (1966).
144. M. J. Howkins, V. W. Cohen, W. S. Koski, *J. Chem. Phys.*, **20**, 528 (1952).
145. D. P. Stevenson, H. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3262 (1939).
146. W. W. Scheveikert, E. A. Meyers, *J. Phys. Chem.*, **72**, 1561 (1968).
147. S. Husebye, G. Hellmand-Madsen, *Acta Chem. Scand.*, **23**, 1398 (1969).
148. L. S. Dent Classer, L. Ingram, M. G. King, G. P. McQuillan, *J. Chem. Soc.*, **1969A**, 2501.
149. I. R. Beattie, G. A. Ozin, Там же, **1969A**, 1691.
150. J. E. Griffiths, R. P. Carter, R. R. Holmes, *J. Chem. Phys.*, **41**, 863 (1964).
151. R. R. Holmes, Там же, **46**, 3718 (1967).
152. R. R. Holmes, R. P. Carter, Там же, **43**, 1645 (1965).
153. R. R. Holmes, R. P. Carter, G. E. Peterson, *Inorg. Chem.*, **3**, 1748 (1964).
154. J. E. Griffiths, *J. Chem. Phys.*, **41**, 3510 (1964).
155. J. E. Griffiths, A. L. Beach, Там же, **44**, 2686 (1966).
156. J. E. Griffiths, *Inorg. Chim. Acta*, **1**, 127 (1967).
157. R. R. Holmes, R. N. Storey, *Inorg. Chem.*, **5**, 2146 (1966).
158. B. Pierce, C. D. Cornwall, *J. Chem. Phys.*, **48**, 2118 (1968).
159. A. J. Downs, R. Schmutzler, *Spectrochim. Acta*, **21**, 1927 (1965).
160. R. R. Holmes, M. Field, *J. Chem. Phys.*, **53**, 4161 (1970).
161. J. E. Griffiths, Там же, **49**, 1307 (1968).
162. L. S. Bartell, K. W. Hansen, *Inorg. Chem.*, **4**, 1777 (1965).
163. E. A. Cohen, C. D. Cornwall, Там же, **7**, 398 (1968).
164. A. J. Downs, R. Schmutzler, *Spectrochim. Acta*, **23A**, 681 (1967).
165. L. Kolditz, *Ztschr. Chem.*, **3**, 291 (1963).
166. T. Kennedy, D. S. Payne, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1228.
167. R. Baumgartner, W. Sawedny, J. Goubeau, *Ztschr. Anorg. Chem.*, **333**, 171 (1964).
168. R. R. Holmes, *J. Chem. Educ.*, **40**, 125 (1963).
169. P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2206.
170. K. W. Hansen, L. S. Bartell, *Inorg. Chem.*, **4**, 1775 (1965).
171. W. J. Adams, L. S. Bartell, *J. Mol. Struct.*, **8**, 23 (1971).
172. R. W. Rudolph, R. W. Parry, C. F. Farran, *Inorg. Chem.*, **5**, 723 (1966).
173. E. Steger, M. Kuntze, *Spectrochim. Acta*, **23A**, 2189 (1967).
174. D. Imbery, H. Friebolin, *Naturforsch.*, **23B**, 759 (1968).
175. A. H. Cowley, M. J. S. Dewar, W. R. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4185 (1968).
176. A. H. Cowley, M. J. S. Dewar, W. R. Jackson, W. B. Jennings, Там же, **92**, 1085, 5206 (1970).

177. M. P. Simonnin, J. J. Basselier, C. Charrier, Bull. soc. chim. France, **1967**, 3544.
178. H. Goldwhite, D. J. Rowsell, Chem. Comm., **1969**, 713.
179. N. N. Greenwood, B. H. Robinson, B. P. Straughan, J. Chem. Soc., **1968A**, 230.
180. W. Van Doorn, Diss. Abstr., **27B**, 397 (1966).
181. Г. К. Сёмин, Т. А. Бабушкина, Теор. и эксп. хим., **4**, 835 (1968).
182. А. Ф. Васильев, Т. Ф. Тулякова, Ж. прикл. спектроск., **8**, 676 (1968).
183. R. A. Nyquist, Spectrochim. Acta, **19**, 713 (1963).
184. R. A. Nyquist, M. N. Wass, W. W. Muelder, Spectrochim. Acta, **26A**, 611 (1970).
185. М. А. Ландау, В. В. Шелученко, Г. И. Дрозд, С. С. Дубов, С. З. Ивина, Ж. структ. химии, **8**, 1097 (1967).
186. В. В. Шелученко, М. А. Сокольский, М. А. Ландау, Г. И. Дрозд, С. С. Дубов, Там же, **10**, 142 (1969).
187. J. R. Durig, J. S. Di Yorio, J. Chem. Phys., **48**, 4154 (1968).
188. J. R. Durig, J. S. Di Yorio, J. Mol. Str., **3**, 179 (1969).
189. J. R. Durig, J. W. Clark, J. Chem. Phys., **50**, 107 (1969).
190. R. A. Nyquist, Spectrochim. Acta, **23A**, 1499 (1967).
191. R. A. Nyquist, W. W. Muelder, J. Mol. Str., **2**, 465 (1968).
192. R. A. Nyquist, W. W. Muelder, M. N. Wass, Spectrochim. Acta, **26A**, 769 (1970).
193. R. A. Nyquist, W. W. Muelder, Там же, **22A**, 1563 (1966).
194. А. Ф. Васильев, Ж. прикл. спектроск., **6**, 485 (1967).
195. S. G. Frankiss, F. A. Miller, Spectrochim. Acta, **21**, 1235 (1965).
196. R. W. Rudolph, R. C. Taylor, R. W. Parry, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3729 (1966).
197. M. Bandler, G. Fricke, Ztschr. anorg. Chem., **345**, 129 (1966).
198. M. Bandler, G. Fricke, Там же, **320**, 11 (1963).
199. A. H. Cowley, S. T. Cohen, Inorg. Chem., **4**, 1200 (1965).
200. S. G. Frankiss, F. A. Miller, H. Stammreich, T. Teixeira Sans, Spectrochim. Acta, **23A**, 543 (1967); Chem. Comm., **1966**, 318.
201. R. L. Carroll, A. H. Cowley, Chem. Comm., **1966**, 872.
202. E. R. Nixon, J. Phys. Chem., **60**, 1054 (1956).
203. M. Bandler, L. Schmidt, Ztschr. anorg. Chem., **289**, 219 (1957).
204. M. Bandler, L. Schmidt, Naturwiss., **44**, 488 (1957).
205. R. M. Lynden-Bell, Trans. Faraday Soc., **57**, 238 (1961).
206. J. R. Durig, J. S. Di Yorio, Inorg. Chem., **8**, 2796 (1969).
207. R. K. Harris, R. G. Haytler, Canad. J. Chem., **42**, 2282 (1964).
208. J. Goubeau, H. Reinhardt, D. Bianchi, Ztschr. Phys. Chem., **12**, 387 (1957).
209. P. J. Christian, L. M. Van der Linde, E. U. Hooge, Rec. trav. chim., **78**, 161 (1959).
210. A. H. Cowley, H. Steinfink, Inorg. Chem., **4**, 1827 (1965).
211. A. H. Cowley, W. D. White, Spectrochim. Acta, **22**, 1431 (1966).
212. P. J. D. Park, G. Chambers, E. Wyn Jones, P. J. Hendra, J. Chem. Soc., **1967A**, 646.
213. P. M. Treichel, R. A. Goodrich, S. B. Pierce, J. Am. Chem. Soc., **89**, 2017 (1967).
214. S. Barry, J. Chem. Phys., **32**, 933 (1960).
215. Н. Таусс, А. Шавлов, Радиоспектроскопия, ИЛ, 1959.
216. R. R. Holmes, R. M. Deiters, J. Am. Chem. Soc., **90**, 5021 (1968).
217. C. Lauterbur, F. Ramírez, Там же, **90**, 6722 (1968).
218. F. A. Miller, R. J. Capwell, Spectrochim. Acta, **27A**, 125 (1971).
219. E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc., **91**, 1636 (1969).
220. W. W. Folgeman, D. J. Miller, H. B. Jonassen, L. C. Cusachs, Inorg. Chem., **8**, 1209 (1969).
221. A. McAdam, B. Beagley, T. G. Hewitt, Trans. Faraday Soc., **66**, 2732 (1970).
222. P. J. Hendra, R. A. Johns, C. T. S. Miles, C. J. Vear, A. B. Burg, Spectrochim. Acta, **26A**, 2169 (1970).
223. A. B. Burg, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3092 (1965).
224. J. Kroon, J. B. Hulscher, A. F. Peerdeman, J. Mol. Str., **7**, 217 (1971).
225. R. C. Dobbie, B. P. Straughan, Spectrochim. Acta, **27A**, 255 (1971).
226. G. Bandoli, G. Bortolozzo, D. A. Clemente, U. Croatto, C. Panattoni, J. Chem. Soc., **1970A**, 2778.
227. S. L. Lawton, Inorg. Chem., **9**, 2269 (1970).
228. G. Samuel, R. Weiss, Tetrahedron, **26**, 2995 (1970).
229. A. H. Norburg, S. C. Peake, R. Schmutzler, Spectrochim. Acta, **27A**, 151 (1971).
230. J. D. Lee, G. W. Goodacre, Acta cryst., **27B**, 302 (1971).
231. G. C. Holywell, D. W. H. Rankin, B. Beagley, J. M. Freeman, J. Chem. Soc., **1971A**, 785.