

СОПРЯЖЕНИЕ В РЯДУ СОЕДИНЕНИЙ ТРЕХВАЛЕНТНОГО  
ФОСФОРА*Е. Н. Цветков и М. И. Кабачник*

Трехвалентный фосфор по электронному влиянию считается обычно аналогом трехвалентного азота. В последние годы было показано, однако, что заместители с трехвалентным фосфором не обладают  $\pi$ -донорным эффектом, что присуще в большей или меньшей степени группам, содержащим элементы II и III периодов с неподеленными парами электронов. Напротив, заместителям с трехвалентным фосфором свойствен  $\pi$ -акцепторный эффект, характерный для мета-ориентирующих групп, обусловленный, по-видимому, взаимодействием с вакантными орбиталями фосфора. Таким образом, трехвалентный фосфор, в отличие от элементов II и III периодов с неподеленными парами электронов, не способен к  $p$ - $\pi$ -сопряжению. Отсутствие у неподеленной пары фосфора способности к делокализации (или ее незначительность) было объяснено повышенным  $s$ -характером орбитали неподеленной пары, что подтверждается данными по валентным углам в соединениях трехвалентного фосфора. В обзоре рассмотрены с точки зрения этой гипотезы физические и химические свойства соединений трехвалентного фосфора, в которых возможно проявление  $p$ - $\pi$ -сопряжения. Все свойства согласуются с гипотезой о преимущественном  $s$ -характере неподеленной пары электронов фосфора.

Библиография — 361 наименование.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	178
II. Строение электронной оболочки трехкоординационного фосфора	179
А. Основное состояние	179
Б. Валентное состояние	180
III. $p$ - $\pi$ -Сопряжение и характер гибридизации неподеленной пары электронов	187
IV. Свойства соединений трехвалентного фосфора в оптически невозбужденном состоянии	187
А. Физические свойства	187
1. Конфигурационная стабильность соединений трехвалентного фосфора	187
2. Дипольные моменты фосфинов	189
Б. Химические и физико-химические свойства	192
1. Электронное влияние трехвалентного фосфора как заместителя в молекуле	192
2. Реакции по неподеленной паре электронов трехвалентного фосфора	199
В. Свойства некоторых отдельных типов соединений	200
1. Фосфиды карбоновых кислот	200
2. Цианиды трехвалентного фосфора	204
3. Фосфолы	205
4. Фосфациклогексадиеноны	206
V. Свойства соединений трехвалентного фосфора в оптически возбужденном состоянии	207
А. Ультрафиолетовые спектры фосфинов	207
Б. Молекулярные рефракции ароматических соединений трехвалентного фосфора	211
Дополнения	

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Химия фосфорорганических соединений своим развитием в значительной степени обязана соединениям трехвалентного фосфора, которые благодаря высокой реакционной способности занимают выдающееся место среди других типов фосфорорганических веществ. Наиболее интересные превращения соединений трехвалентного фосфора сопровождаются повышением валентности и вовлечением неподеленной пары в образование новой связи. Таким образом, свойства соединений трехвалентного фосфора, связанные с участием неподеленной пары в межмолекулярных электронных актах, довольно широко изучены. Между тем, о характере неподеленной пары фосфора и ее внутримолекулярных взаимодействиях с присоединенными  $\pi$ -системами известно немного. Фосфор в трехвалентном состоянии является, пожалуй, единственным из элементов — органогенов второго и третьего периодов, об электронном влиянии которого до последнего времени не было почти никаких сведений. По аналогии с азотом и другими элементами с неподеленными парами электронов, а также по положению фосфора в Периодической системе обычно полагали<sup>1, 2</sup>, что он должен принадлежать к орто-пара-ориентирующим заместителям с четко выраженным  $\pi$ -донорным эффектом сопряжения.

Согласно классическим представлениям, развитым английской школой химиков<sup>3</sup>, способность неподеленной пары электронов какого-либо атома к  $p$ - $\pi$ -сопряжению связана с местом элемента в периодической системе. Так, в пределах одного периода она убывает слева направо, а в пределах одной группы — сверху вниз:



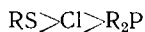
Позднее эти качественные зависимости нашли подтверждение в количественной шкале резонансных эффектов, предложенной Тафтом<sup>4, 5</sup>.

Если руководствоваться этими закономерностями, можно ожидать, что эффект  $\pi$ -донорного сопряжения заместителей с  $R^{III}$  будет максимальным среди элементов третьего периода:



По сравнению с азотом должно наблюдаться лишь небольшое уменьшение эффекта, такое же, как при переходе от O к S. Помимо  $\pi$ -донорного сопряжения для  $R^{III}$  можно предполагать и  $\pi$ -акцепторный эффект  $d$ -орбитального взаимодействия, который характерен, по-видимому, для всех элементов третьего периода, но проявляется в чистом виде только в случае кремния. Однако в целом на основе этих сопоставлений можно было ожидать, что заместители с  $R^{III}$  будут относиться к орто-пара-ориентантам и иметь положительный мезомерный эффект.

Однако исследование химических свойств соединений  $R^{III}$  показало, что вопреки приведенным выше соображениям, фосфор по способности к  $p$ - $\pi$ -сопряжению сильно уступает не только азоту, но даже сере и хлору. Более того, пока еще не найдено свойств, в которых бы отчетливо проявлялась способность неподеленной пары фосфора к  $p$ - $\pi$ -сопряжению в основном состоянии молекулы. Поэтому приведенный выше ряд должен быть переписан следующим образом:



Благодаря отсутствию или незначительности  $\pi$ -донорного эффекта  $R^{III}$  проявляет отчетливые  $\pi$ -акцепторные свойства, вероятно, за счет

$p\pi$ - $d\pi$ -сопряжения и относится, таким образом, к мета-ориентирующим группировкам. Химически это было впервые показано авторами обзора совместно с Чжан Жун-юем на ориентации присоединения вторичных аминов к винильным соединениям  $R^{III}$  <sup>6-8</sup>. В дальнейшем эти выводы были подтверждены и развиты в наших работах с соавторами <sup>9-15</sup> и ряде отечественных <sup>16,17</sup> и зарубежных исследований <sup>18-40</sup>.

Для объяснения необычных свойств  $R^{III}$  нами совместно с Бочваром и Лобановым <sup>9,11,12</sup> была выдвинута гипотеза, согласно которой причина неспособности (или малой склонности) неподеленной пары  $R^{III}$  к  $p$ - $\pi$ -сопряжению заключается в типе гибридизации ее орбитали, точнее в ее повышенном  $s$ -характере, что подтверждается данными по геометрии соединений  $R^{III}$ .

В настоящем обзоре сделана попытка последовательно рассмотреть с точки зрения этой гипотезы физические и химические свойства соединений  $R^{III}$ , в которых возможно проявление  $p$ - $\pi$ -сопряжения. Прежде всего большое внимание уделено строению электронной оболочки  $R^{III}$  и геометрии его соединений. Далее на основе этих данных рассматриваются физические и химические свойства, связанные с неподеленной парой электронов фосфора, относящиеся как к основному, так и к оптически возбужденному состояниям.

Такое рассмотрение нам кажется тем более необходимым, что в литературе довольно глубоко укоренился взгляд на  $R^{III}$ , как на полный аналог азота, обладающий в ароматических и непредельных соединениях  $\pi$ -донорными свойствами. Эта точка зрения бытует в монографиях <sup>1,2</sup> без серьезных экспериментальных обоснований. Частично проблема  $p$ - $\pi$ -сопряжения в соединениях  $R^{III}$  затронута в недавно переведенной на русский язык монографии Хадсона <sup>41</sup>. Однако изложение этих вопросов ведется с традиционных позиций, причем в обсуждении не используются последние данные, которые противоречат сложившейся точке зрения.

## II. СТРОЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ОБОЛОЧКИ ТРЕХКООРДИНАЦИОННОГО ФОСФОРА

### А. Основное состояние

Электронная оболочка нейтрального атома фосфора насчитывает пятнадцать электронов. Из них десять находятся на первом и втором квантовых уровнях  $K$  и  $L$  ( $1s^2 2s^2 2p^6$ ) и пять занимают  $s$ - и  $p$ -орбитали валентной оболочки  $M$  ( $3s^2 3p^3$ ). Последняя имеет еще пять незаполненных  $d$ -орбиталей,  $3s$ - и  $3p$ -орбитали по симметрии не отличаются от  $2s$ - и  $2p$ -орбиталей, но являются более диффузными.  $p$ -Орбитали симметричны относительно трех осей координат.

Симметрия  $d$ -орбиталей, как известно, сложнее. Расположение их в пространстве видно на рис. 1, где изображены каждая из пяти  $d$ -орбиталей в отдельности, а также на рис. 2, где приведена пространственная модель совмещенных  $d$ -орбиталей. В изолированном атоме все  $d$ -орбитали энергетически эквивалентны — вырождены. Под влиянием электрических полей соседних атомов происходит расщепление энергетических уровней  $d$ -орбиталей на две группы:  $d_{xy}$ -орбитали ( $d_{x^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$ ), направленные вдоль осей координат и обладающие более низкой энергией, и  $d_e$ -орбитали ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$ ), имеющие максимумы под углами  $45^\circ$  к осям координат. Для образования  $\sigma$ -связей помимо  $s$ - и  $p$ -орбиталей обычно используются  $d_{xy}$ -орбитали ( $sp^3 d$ - и  $sp^3 d^2$ -гибридизации).  $d_e$ -Орбитали, по-видимому, участвуют в образовании  $p\pi$ — $d\pi$ -связей.

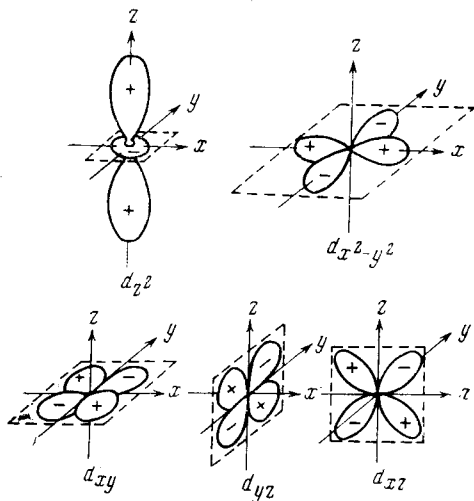


Рис. 1. Форма и относительная ориентация в пространстве  $d$ -орбиталей <sup>359</sup>

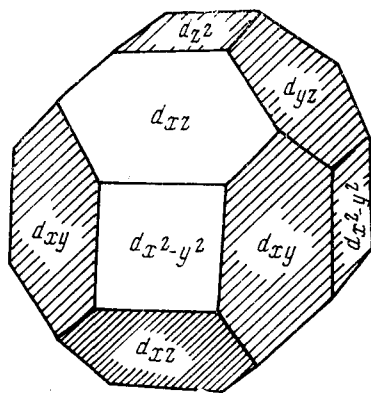


Рис. 2. Пространственная модель совмещенных  $d$ -орбиталей <sup>360</sup>

Энергетическое различие между  $3s$ - и  $3p$ -орбиталями фосфора меньше, чем между  $2s$ - и  $2p$ -орбиталями азота <sup>41</sup> (см. рис. 3). Валентная оболочка последнего также состоит из пяти электронов ( $2s^2 2p^3$ ), однако в отличие от фосфора она не имеет  $d$ -орбиталей на том же квантовом уровне.

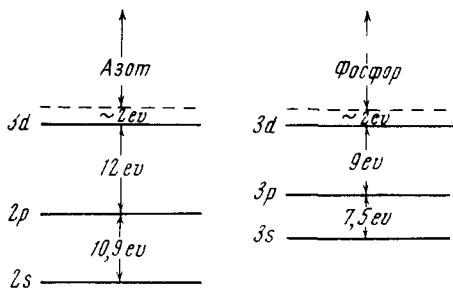


Рис. 3. Атомные энергетические уровни азота и фосфора <sup>41</sup>

Поэтому переход валентных электронов азота на  $d$ -орбитали (например,  $2s \rightarrow 3d$ ) сопряжен с большей затратой энергии ( $\sim 530$  ккал/моль) по сравнению с аналогичным переходом электронов фосфора ( $3s \rightarrow 3d$ , 380 ккал/моль). Это различие во многом, по-видимому, определяет специфику химии фосфора. Возможно, оказывают влияние и другие высшие уровни фосфора ( $4s$ ,  $4p$ ). Энергетические уровни электронных конфигураций неионизованного атома фосфора (по спектральным данным) приведены в книге Ван Везера <sup>42</sup>.

## Б. Валентное состояние

Валентное состояние  $P^{III}$ , то есть состояние, в котором находятся электроны его валентной оболочки при образовании трех  $\sigma$ -связей, естественно, отличается от основного. Согласно квантово-механической теории валентности <sup>43, 45</sup> в ее простейшей форме при образовании связей каким-либо атомом, например, P, N, O или S используются  $p$ -орбитали, так как они дают более прочные связи, чем  $s$ -орбитали (для  $2s$ -орбитали прочность 1, для  $2p$ -орбитали 1,732). В соответствии с этим углы в соединениях указанных элементов, например, в гидридах, должны составлять  $90^\circ$ . Действительно, в случае гидридов фосфора, серы и их высших аналогов валентные углы лишь немногим превышают  $90^\circ$  (см. табл. 1). Однако аммиак и вода имеют почти тетраэдрические валент-

ТАБЛИЦА 1

Молекулы	Валентные углы, град	Ссылки на литературу	Молекулы	Валентные углы, град	Ссылки на литературу
NH <sub>3</sub>	107,3	46	H <sub>2</sub> O	104,5	50
PH <sub>3</sub>	93,8	47	H <sub>2</sub> S	92,1	51
AsH <sub>3</sub>	91,8	48	H <sub>2</sub> Se	91,0	52
SbH <sub>3</sub>	91,3	49	H <sub>2</sub> Te	89,5	53

ные углы. Увеличение валентного угла, даже незначительное, свидетельствует об отклонении валентного состояния от основного.

Пространственная направленность связей в теории валентности объясняется направленностью *p*- и *d*-орбиталей. Геометрию, не соответствующую их конфигурациям, рассматривают как результат гибридизации с другими орбиталями, в частности *s*. Гибридные *sp*-орбитали прочнее чистой *p*-орбитали (прочность *sp*<sup>3</sup>-орбитали 2), поэтому наиболее выгодной с этой точки зрения является тетраэдрическая конфигурация. Однако в случае молекул с неподеленными парами электронов тенденции к образованию тетраэдрической конфигурации противодействует противоположная тенденция к сохранению *s*-неподеленной пары, так как последняя обладает наименьшей энергией. В результате валентный угол приобретает некоторое промежуточное значение между прямым и тетраэдрическим. Приведенные соображения не объясняют, конечно, различий в геометрии молекул второго и третьего периодов. Причины этих различий в величинах валентных углов гораздо сложнее.

В настоящее время существуют два подхода к этой проблеме, согласно одному из них, основанному на теории валентности, главной причиной увеличения валентных углов является кулоновское отталкивание атомов, связанных с центральным элементом. Это предположение впервые было высказано Поллингом<sup>43, 44</sup>. Впоследствии стали учитывать также кулоновское и обменное отталкивание электронов связей<sup>45</sup>. Эти факторы должны играть меньшую роль в случае центральных атомов с большими радиусами, поэтому отталкивание и, соответственно, валентные углы должны быть больше для соединений элементов второго периода. Малликен<sup>54</sup> вычислил энергию отталкивания атомов водорода в молекуле фосфористого водорода и показал, что за счет большего радиуса фосфора она примерно в три раза меньше, чем в аммиаке (длина связи NH 1,014 Å, длина связи P—H 1,414 Å). Даже при изменении валентного угла в PH<sub>3</sub> до 90°, а в NH<sub>3</sub> до 120° энергия отталкивания в первом случае будет примерно в два раза меньше, чем во втором. Рассматривая эти вопросы с точки зрения теории валентности и метода МО ЛКАО, Малликен пришел к выводу, что помимо отталкивания валентно не связанных атомов необходимо учитывать и *p*—*d*-гибридизацию, которая дает дополнительную стабилизацию пирамидальной молекуле фосфористого водорода по сравнению с аммиаком. Аналогичное обоснование приводится и для элементов VI группы периодической системы.

Недавно Хатчинсон<sup>55</sup> рассмотрел эту проблему с точки зрения прочности гибридных связей, точнее величин интегралов перекрывания для *s*- и *p*-орбиталей. Оказалось, что увеличение доли *s*-характера в гибридных орбиталях элементов второго периода и соответственно большее отклонение от валентного угла 90° приводит к увеличению прочности связей, так как интеграл перекрывания для 2*s*-орбиталей больше, чем для 2*p*-орбиталей. Этого не наблюдается в третьем периоде, поэтому отклонения от угла 90° здесь минимальны.

Таким образом, и теория валентности и метод МО ЛКАО дают лишь качественную трактовку и не отвечают на вопрос, почему в случае соединений элементов второго периода валентные углы близки к тетраэдрическим, а в остальных соединениях составляют примерно 90°.

Это послужило, по-видимому, причиной возникновения и развития альтернативной теории направленных валентностей — теории отталкивания электронных пар валентной оболочки (см., например,<sup>56, 57</sup> и цитированную там литературу). Согласно этой теории направленность связей определяется отталкиванием вследствие действия принципа Пау-

ли электронных пар валентной оболочки, причем последние могут быть как неподеленными, так и образующими связи. В случае четырех эквивалентных пар отталкивание их приводит к возникновению тетраэдрической конфигурации. Отталкивание между неподеленными парами сильнее (пара занимает большую область валентной оболочки), чем между связанными, так как последние находятся в поле двух ядер. В соответствии с этим валентные углы молекул с неподеленными парами электронов несколько меньше тетраэдрических, это отклонение увеличивается при переходе от одной к двум неподеленным парам (аммиак, вода, см. табл. II).

В отличие от элементов второго периода, валентные оболочки которых могут иметь только 4 электронных пары, элементы третьего периода способны расширять валентную сферу до 6 электронных пар. Теоретически число электронных пар может доходить до 9, однако соединений с такой координацией пока не найдено. Наиболее вероятно расположение этих электронных пар по углам правильного октаэдра. Связи, образуемые этими парами, будут взаимно перпендикулярны. Вероятно, угол  $90^\circ$  является предельным, и дальнейшее его уменьшение связано со значительными силами отталкивания. Уменьшение предельного валентного угла со  $109^\circ 28'$  до  $90^\circ$  при переходе от элементов второго к элементам высших периодов можно объяснить увеличением радиуса и понижением электроотрицательности центральных атомов, что приводит к удалению поделенных пар от ядра и уменьшению отталкивания между ними. Таким образом, отталкивание между неподеленными и поделенными парами в случае элементов третьего и высших периодов приводит к более значительному сближению связей, вплоть до предельного угла  $90^\circ$ .

При помощи этой чисто качественной концепции и некоторых вспомогательных постулатов удастся объяснить геометрию большого числа соединений. Отметим, что недавно Бейдер и Престон<sup>58</sup> подвергли критике эти представления.

Каковы бы ни были причины различия валентных углов элементов второго и высших периодов, сам факт этого различия важен, так как он свидетельствует о различии валентных состояний элементов этих периодов в пределах одной подгруппы, или, иными словами, о различии характера гибридизации их атомных орбиталей.

Для определения типа гибридизации можно использовать данные по геометрии молекул, а также некоторые физические методы (ядерный магнитный резонанс, ядерный квадрупольный резонанс).

Согласно теории направленных валентностей валентные углы определяются характером гибридизации атомных орбиталей. Таким образом, зная валентные углы, можно определить тип гибридизации интересующего нас атома в различных соединениях. Использование этого принципа требует, однако, некоторых допущений. Прежде всего, необходимо принять, что межорбитальные и межядерные углы совпадают, то есть связи не являются «изогнутыми». Для элементов, в валентной оболочке которых имеются только *s*- и *p*-электроны, например азота, этого допущения уже вполне достаточно, чтобы определить характер гибридизации, так как между межорбитальным углом и типом *s-p*-гибридизации существует однозначная связь. Вопрос о валентном состоянии элементов высших периодов, в частности фосфора, значительно сложнее. Третий квантовый уровень помимо *s*- и *p*-орбиталей имеет еще и *d*-орбитали, которые могут принимать участие в гибридизации. Поэтому при наличии нескольких типов отраслей необходимо провести отбор орбиталей, обуславливающих гибридизацию, что всегда связано с некоторыми допущениями. В противном случае одному валентному углу будут соответствовать несколько различных валентных состояний. Например, в случае фосфора, который имеет три типа орбиталей, валентный угол  $90^\circ$  может быть обусловлен как  $p^3$ -состоянием, так и  $sp^3$ — $d^2$ -гибридизацией.

При определении характера гибридизации орбиталей  $P^{III}$  обычно исходят из предположения, что  $\sigma$ -связи осуществляются *s-p*-гибридными орбиталями. Роль *d*-орбиталей в образовании  $\sigma$ -связей  $P^{III}$  считается незначительной и ею пренебрегают. Но *d*-орбитали могут участвовать в образовании  $\pi$ -связей (частичная двоесвязанность). Такая схе-

ма гибридизации была принята в ряде работ по теоретической интерпретации химических сдвигов ЯМР<sup>59-62</sup>, при рассмотрении дипольных моментов и констант квадрупольного взаимодействия галогенидов V группы<sup>63</sup> при квантово-химических расчетах<sup>64-66</sup> соединений R<sup>III</sup> и R<sup>V</sup> и ряде других исследований<sup>42</sup>.

Укажем, однако, что некоторые авторы считали необходимым привлечение *d*-орбиталей для объяснения геометрии гидридов элементов V группы. Так, Бойд и Липскомб<sup>67</sup> при расчете фосфористого водорода высказались за необходимость учета *d*-орбиталей, так как это дает лучшую сходимость с экспериментальными данными. Малликен использовал *d*-орбитали при рассмотрении валентных углов в фосфористом водороде<sup>64</sup>. Горди с сопр.<sup>48-50</sup>, рассматривая валентные углы в гидридах As, Sb и S, указывали на несовпадение типов гибридизации при определении их по величинам валентных углов и по константам квадрупольного взаимодействия, причем причиной этого они считали отсутствие однозначной корреляции между величинами валентных углов и степенью *sp*-гибридизации для элементов, где в гибридизации могут принимать участие *d*-орбитали. Отметим, что отсутствие совпадения в результатах, полученных при помощи двух различных приближенных методов, еще не является доказательством участия *d*-орбиталей в гибридизации, однако это лишний раз свидетельствует о приближенном характере метода определения типа гибридизации по величинам валентных углов.

Для оценки характера гибридизации орбитали неподеленной пары электронов Р или другого элемента в молекуле типа ЭХ<sub>3</sub> можно использовать график зависимости между *p*-характером этой орбитали и валентным углом Х—Э—Х  $\theta_{ii}$  (рис. 4).

Этот график построен нами<sup>11</sup> по трем опорным точкам, отвечающим *s*-, *sp*<sup>2</sup>- и *p*-состояниям неподеленной пары. В случае *s*-состояния угол Х—Э—Х, образованный чистыми *p*-орбиталями, будет равен 90°. При увеличении угла  $\theta_{ii}$  *p*-характер неподеленной пары будет возрастать и достигнет 75% при тетраэдрической конфигурации (*sp*<sup>3</sup>-гибридизация, угол 109°28'). Полному *p*-характеру неподеленной пары соответствует угол Х—Э—Х в 120° (*sp*<sup>2</sup>-гибридизация). Аналитическое выражение этой зависимости было найдено<sup>12</sup> из условия ортогональности гибридных атомных орбиталей:

$$\% p = \frac{3 \cos \theta_{ii}}{\cos \theta_{ii} - 1} \cdot 100 \% \quad (1)$$

Как уже указывалось выше, валентный угол в фосфористом водороде составляет примерно 94°. При введении метильных групп к атому Р валентные углы возрастают и достигают в случае триметилфосфина 99° (табл. 2). Вообще, для большинства соединений R<sup>III</sup> характерен валентный угол около 100°, причем этот угол обычно не зависит существенно от типа заместителей\*. Такой угол имеют соединения с метильными, арильными, алкоксильными, диалкиламиногруппами<sup>77</sup> или галоидами (табл. 3). Валентные углы циклических соединений (циклополифосфины, фосфористый ангидрид) также близки к 100° или несколько ниже<sup>86</sup>.

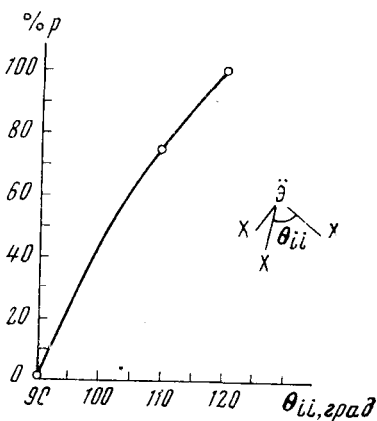


Рис. 4. График зависимости процента *p*-характера орбитали неподеленной пары электронов от валентного угла  $\theta_{ii}$  для симметричных молекул ЭХ<sub>3</sub>

\* Валентный угол 120°, предполагавшийся на основе спектральных данных в триэтилфосфине<sup>74</sup>, не подтвердился электронографическим исследованием (см. табл. 3). Валентный угол при фосфоре в три-(*o*-толил)-фосфине (117°), вычисленный Шиндльбауэром по дипольному моменту этого соединения<sup>75</sup>, по-видимому, ошибочен<sup>76</sup>.

ТАБЛИЦА 2

Валентные углы в соединениях типа  $R_nPH_{3-n}$ ,  $n = 0 - 3$ 

Соединение	Углы			Ссылки на литературу
	H — P — H	H — P — C	C — P — C	
$PH_3$	93,8°	—	—	47
$CH_3PH_2$	93°23'	97°30'	—	68
$(CH_3)_2PH$	—	96°57'	99°43'	69
$(CH_3)_3P$	—	—	99,1°	70
$(C_6H_5)_3P$	—	—	103,0°*	71
$(C_6H_5)_3PC_6H_4Br-p$	—	—	103°*	72
$(C_6H_5)_3C \equiv C)_3P$	—	—	100,7°*	73

\* В кристалле приведено среднее значение валентного угла.

ТАБЛИЦА 3

Валентные углы в соединениях типа  $PX_3$ 

X	Угол $X-P-X$ , град	Ссылки на ли- тературу	X	Угол $X-P-X$ , град	Ссылки на ли- тературу
F	100,104	78,79	CN	93,5	83
Cl	100	80	$C_2H_5O$	96,5	84
Br	101,5	81	$H_3Si$	96,45	85
I	102	82			

Незначительное возрастание валентных углов в тригалогенидах фосфора при переходе от хлора к иоду (табл. 3) Гиллеспи<sup>56</sup> объясняет понижением электроотрицательности и возрастанием атомного радиуса галоидов. Аномальный с точки зрения этой закономерности угол в трехфтористом фосфоре (104°) рассматривается при этом как результат некоторой двоевязанности связей P—F, которая возникает за счет частичного перехода неподеленной пары фтора на вакантные орбитали фосфора, иначе за счет  $p_\pi-d_\pi$ -связывания. Повышение электронной плотности на связях приводит к возрастанию сил отталкивания и к увеличению валентных углов. Так как мезомерный эффект у фтора больше, чем у хлора, валентные углы в трехфтористом фосфоре больше, чем в треххлористом. Представления о  $p_\pi-d_\pi$ -связывании могут быть, по-видимому, использованы и для объяснения валентного угла  $\sim 100^\circ$  в большинстве соединений  $P^{III}$ , так как все перечисленные выше заместители, которые дают такой угол, способны к  $p_\pi-d_\pi$ -взаимодействию (в случае метильной группы возможна гиперконъюгация). С этой точки зрения интересно, что валентные углы в случае нитрильной группы, не способной к такому сопряжению, не отличаются от углов в фосфористом водороде. То же относится и к силильной группе, несмотря на ее значительный объем\*.

Если это предположение правильно, то соотношение (1) будет давать завышенную величину  $p$ -характера неподеленной пары, так как оно выведено при допущении, что валентные углы отклоняются от  $90^\circ$  только за счет  $s-p$ -гибридизации, и не учитывает этого возможного дополнительного фактора  $p_\pi-d_\pi$ -связывания и его влияния на геометрию молекулы.

\* Отметим, что валентные углы электронного аналога трицианфосфина — аниона трицианметана<sup>87</sup> в  $NH_4C(CN)_3$  составляют  $\sim 119,5^\circ$ .



Использование зависимости (1) приводит к выводу, что для большинства соединений  $P^{III}$   $p$ -характер неподеленной пары составляет 40—50%, что соответствует углу  $100 \pm 1^\circ$ . В фосфористом водороде, первичных фосфинах, трисилил- и трицианфосфинах неподеленные пары имеют преимущественно  $s$ -характер.

В случае первичных и вторичных фосфинов для оценки характера гибридизации неподеленной пары можно использовать также константы спин-спинового расщепления  $J_{P-H}$ , которые зависят от  $s$ -характера ( $s_p$  в %) орбитали фосфора в связи  $P-H$ <sup>88</sup>:

$$J_{P-H} = 29,30 s_p \quad (2)$$

Этот метод, основанный на тех же допущениях, что и изложенный выше, позволяет приближенно оценивать характер гибридизации в тех случаях, когда отсутствуют данные по геометрии молекул. Если принять, что доля  $s$ -характера орбитали фосфора в связи  $P-C$  первичных и вторичных фосфинов такая же, как и в третичных фосфинах (что явно завышено), то по формулам (1) и (2) можно вычислить процент  $s$ -характера в связывающих орбиталях фосфора и в орбитали неподеленной пары. В табл. 4 приведены величины  $J_{P-H}$  первичных и вторичных фос-

ТАБЛИЦА 4

Характер гибридизации неподеленной пары электронов фосфора в фосфинах по данным ПМР

Соединения	$J_{P-H}$ , гц	Ссылки на литературу	$s_p$ , %	$p$ -Характер неподеленной пары, %
$PH_3$	182,2 *	89	6,2	19
$CH_3PH_2$	$+ 187,83 \pm 0,03$	88	6,4	26
$(CH_3)_2PH$	$+ 191,03 \pm 0,03$	88	6,5	34
$(CH_3)_3P$	—		13,7	41
$C_6H_5PH_2$	$201 \pm 4 *$	90	6,8	32
$(C_6H_5)_2PH$	$239 \pm 4 *$	90	8,2	45
$(C_6H_5)_3P$	—		18,4	55

\* Принято, что знак  $J_{P-H}$  тот же, что и в метилфосфинах.

финов, значения  $s_p$  и проценты  $p$ -характера неподеленных пар в этих соединениях, которые следует рассматривать, конечно, как ориентировочные.

Имеются указания, что в ряде случаев для тех же целей могут быть использованы и данные по химическим сдвигам ЯМР<sup>31P</sup> соединений  $P^{III}$  (см. <sup>60</sup>).

Валентные углы в соединениях  $N^{III}$  обычно выше, чем в соответствующих фосфинах, и в случае аммиака и алкиламинов близки к тетраэдрическому (табл. 5). Введение к атому N заместителей, способных к  $p$ - $\pi$ -сопряжению (фенильная, карбонильная группы,  $P^{III}$  или фосфорильная группа<sup>77</sup>), увеличивает валентные углы примерно на  $10^\circ$  и приближает их к  $120^\circ$ . Соответственно неподеленная пара азота на 70% и выше является  $p$ -парой. В тех случаях, когда валентный угол близок к  $120^\circ$ , неподеленная пара имеет почти полный  $p$ -характер.

Таким образом, оценка характера гибридизации по валентным углам или другими методами приводит к выводу, что неподеленная пара  $P^{III}$  отличается от неподеленной пары N в аналогичных соединениях значительно меньшим  $p$ -характером. Увеличение  $p$ -характера наблюдается также при переходе от P к S.

ТАБЛИЦА 5

Валентные углы в соединениях типа  $R_nNH_{3-n}$ ,  $n=0-3$ 

Соединения	Углы			Ссылки на литературу
	H—N—H, град	H—N—C, град	C—N—C, град	
NH <sub>3</sub>	107,3	—	—	46
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	105,8	112,2	—	91
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	—	108,8	112,2	92
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	—	—	110,6	93
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	—	—	116	94
HCONH <sub>2</sub>	118,53	120,37	—	95
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	—	116 *	96
(SiH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	—	—	119,6 **	97
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NPCl <sub>2</sub>	—	—	120 *	77
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NP(O)Cl <sub>2</sub>	—	—	116 *	77

\* Средний угол при атоме N.

\*\* Угол Si—N—Si.

ТАБЛИЦА 6

Валентные углы в соединениях типа  $R_nSH_{2-n}$ ,  $n=0-2$ 

Соединения	Углы			Ссылки на литературу
	H—S—H, град	H—S—C, град	C—S—C, град	
H <sub>2</sub> S	92,1	—	—	51
CH <sub>3</sub> SH	—	96°30'	—	98
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	—	—	98°54'	99
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> S	—	—	113°	100.101

Сера, в отличие от фосфора, имеет вторую неподеленную пару. При валентном угле  $90^\circ$   $\sigma$ -связи должны быть образованы чистыми  $p$ -орбиталями. При этом, если одна из неподеленных пар имеет полный  $s$ -характер, то другая является чистой  $p$ -парой. В случае гибридизации орбиталей неподеленных пар  $p$ -характер будет изменяться от 100 до 50% ( $sp$ -гибридизация). При замене атомов водорода в сероводороде на алкильные или арильные радикалы наблюдается увеличение валентных углов (табл. 6), и, соответственно,  $p$ -характера неподеленных пар, который в случае дифенилсульфида достигает примерно 72%\*.

Хлор имеет три неподеленные пары, из которых в предельном случае одна может иметь  $s$ -, две другие  $p$ -характер. В случае  $sp^2$ -гибридизации  $p$ -характер любой из неподеленных пар будет равен 66,6%.

Таким образом, отличительной чертой строения валентной оболочки  $R^{III}$  является пониженный  $p$ -характер неподеленной пары по сравнению с остальными элементами II и III периодов. Эта особенность находит отражение в физических и химических свойствах и в способности неподеленной пары к  $p$ - $\pi$ -сопряжению.

\*  $p$ -Характер орбитали, образующей  $\sigma$ -связь, вычислялся по формуле:

$$p = \frac{1}{1 - \cos \theta_{ii}} \cdot 100 \%,$$

где  $\theta_{ii}$  — валентный угол.

### III. $p$ - $\pi$ -СОПРЯЖЕНИЕ И ХАРАКТЕР ГИБРИДИЗАЦИИ НЕПОДЕЛЕННОЙ ПАРЫ ЭЛЕКТРОНОВ

Как уже сказано во введении, способность неподеленной пары электронов какого-либо элемента к  $p$ - $\pi$ -сопряжению зависит от места этого элемента в периодической системе, следовательно, от квантового уровня, на котором находится неподеленная пара, и в пределах одного периода от заряда ядра или электроотрицательности элемента.

Важную роль должен играть еще один фактор, который обычно почти не учитывался\*, а именно — характер гибридизации неподеленной пары электронов<sup>12</sup>. Действительно, для образования  $\pi$ -связей необходимы  $p$ - или  $d$ -орбитали.  $s$ -Орбитали не способны к взаимодействию с  $p_z$ -орбиталями, так как интеграл перекрывания  $S_{AB}$   $s$ -орбитали атома А с  $p_z$ -орбиталью атома В равен нулю<sup>45</sup>, как это видно из рассмотрения рис. 5, заимствованного из книги Коулсона<sup>45</sup>. Из рис. 5 следует, что благодаря различию в знаке двух частей  $p$ -функции подынтегральное выражение в  $S_{AB} = \int \Psi_A \Psi_B d\tau$  является суммой двух слагаемых, равных по величине и противоположных по знаку (этим слагаемым соответствуют элементы  $d\tau_1$  и  $d\tau_2$ , расположенные симметрично относительно оси АВ)<sup>45</sup>. Интеграл перекрывания обращается в нуль в силу свойств симметрии. Таким образом, к  $p$ - $\pi$ -сопряжению способны  $p$ - и  $sp$ -гибридные неподеленные пары, причем в последнем случае способность к сопряжению будет определяться долей  $p$ -характера неподеленной пары.

Как было показано выше, неподеленная пара Р имеет пониженный  $p$ -характер по сравнению с неподеленными парами N, S и других элементов II и III периодов. Таким образом, можно ожидать, что в случае  $P^{III}$   $p$ - $\pi$ -сопряжение в основном состоянии будет или значительно ослаблено и замаскировано другими эффектами, или при минимальном проценте  $p$ -характера будет отсутствовать полностью. Экспериментальные подтверждения этого вывода будут рассмотрены ниже.

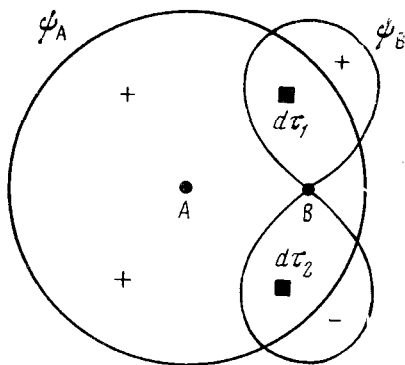


Рис. 5. Схема<sup>45</sup>, иллюстрирующая обращение в нуль интеграла перекрывания  $S_{AB}$   $s$ -орбитали  $\Psi_A$  с  $p_z$ -орбиталью  $\Psi_B$

### IV. СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА В ОПТИЧЕСКИ НЕВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ

#### А. Физические свойства

#### 1. Конфигурационная стабильность соединений трехвалентного фосфора

Замечательным свойством соединений  $P^{III}$  является их конфигурационная стабильность, которая в случае асимметричных молекул приводит к оптической активности. Эта особенность, которая резко отличает соединения  $P^{III}$  от соответствующих производных  $N^{III}$ , обусловлена высоким барьером инверсии пирамидальной конфигурации фосфора, что связано с большой энергией деформации его валентных углов. Теоретические рас-

\* Очень кратко этот вопрос затронули Хигаси, Баба и Рембаум<sup>102</sup>.

ТАБЛИЦА 7

Барьеры инверсии соединений элементов V группы по спектральным данным <sup>106</sup>

Соединение	Барьер инверсии, ккал/моль	Соединение	Барьер инверсии, ккал/моль	Соединение	Барьер инверсии, ккал/моль
NH <sub>3</sub>	5,93	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	22,0	AsH <sub>3</sub>	35,0
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	8,19	PF <sub>3</sub>	45,1	As(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	29,2
PH <sub>3</sub>	31,8	PCl <sub>3</sub>	68,1	Sb(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	26,7

четы барьера инверсии давали различные результаты \*. Мы отметим здесь лишь наиболее корректные расчеты Вестона <sup>106</sup>, из которых вытекал вывод о возможности существования оптически активных фосфинов. Вестон показал, что фосфины обладают значительно более высокими барьерами инверсии, чем амины (см. табл. 7), и вычислил константы скорости их рацемизации. Для триметилфосфина период полурацемизации при 20° составил примерно 1 час. Отсюда Вестон сделал вывод, что оптическая изомерия фосфинов может наблюдаться только при низких температурах. Хорнер и Винклер <sup>107</sup> экспериментально показали, что оптически активные фосфины более устойчивы (в смысле сохранения конфигурации), чем это следует из расчетов Вестона. Они не только сохраняют оптическую активность при комнатной температуре, но и могут быть перегнаны без заметной рацемизации. Измерение кинетики рацемизации при 130° дало для правовращающего метилпропилфенилфосфина высокую энергию активации рацемизации (~30 ккал/моль). В случае менее устойчивых дифосфинов <sup>108</sup>, для которых быстрое изменение конфигурации наступает при температуре выше 125°, энергия активации инверсии по данным ЯМР составляет 26±2 ккал/моль. Интересно, что изменения конфигурации не наблюдается и при многих реакциях по неподеленной паре электронов <sup>103</sup>. Конфигурационная стабильность свойственна не только фосфинам, но и эфирам кислот R<sup>III</sup>, о чем свидетельствует обнаруженная методом ЯМР геометрическая изомерия ряда пяти- и шестичленных циклических фосфитов <sup>109-119</sup>.

Таким образом, фосфор отличается от азота не только меньшими валентными углами, но и стабильностью пирамидальной конфигурации, причем изменение валентных углов требует существенной затраты энергии. Устойчивость конфигурации имеет самое непосредственное отношение к проблеме *p*- $\pi$ -сопряжения. Дело в том, что для того, чтобы сделать *p*- $\pi$ -сопряжение значительным, необходимо существенное увеличение *p*-характера неподеленной пары и, соответственно, увеличение валентных углов. При этом энергетические затраты на деформацию валентных углов не будут компенсированы энергией сопряжения, так как резонансная энергия даже в наиболее благоприятном случае (сопряжение аминогруппы с фенильным кольцом) не превышает <sup>117</sup> ~10 ккал/моль, а для фосфино-группы она будет значительно меньше. Отсюда становится понятным, почему валентные углы при фосфоре не увеличиваются даже в случае заместителей, способных к сопряжению с неподеленной парой.

По-видимому, отмеченная выше связь между оптической активностью фосфинов и малой склонностью неподеленной пары фосфора к *p*- $\pi$ -сопряжению характерна не только для фосфора, но имеет более общий характер. Можно полагать, что отсутствие *p*- $\pi$ -сопряжения (или его незначительность) следует ожидать для тех классов соединений, асимметричные

\* История этого вопроса хорошо изложена в обзоре Мак-Ивена <sup>103</sup>, см. также другие обзоры <sup>104, 105</sup>.

ТАБЛИЦА 8

## Дипольные моменты алифатических фосфинов и аминов

Типы соединений	Дипольные моменты			
	X=P	осылки на литературу	X=N	осылки на литературу
$\text{XH}_3$	$0,579 \pm 0,012$ , газ	118	$1,47$ , газ	119
$\text{CH}_3\text{XH}_2$	$1,100 \pm 0,010$ , газ	68	$1,283$ , газ	120
$\text{C}_2\text{H}_5\text{XH}_2$	$1,17 \pm 0,02$ , газ	121	$1,225$ , газ	122
	$1,11 \pm 0,05$ , бензол	121		
$(\text{CH}_3)_2\text{XH}$	$1,23 \pm 0,01$ , газ	69	$1,02$ , газ	123
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{XH}$	$1,39 \pm 0,06$ , бензол	121	$0,920$ , газ	122
$(\text{CH}_3)_3\text{X}$	$1,192 \pm 0,005$ , газ	70	$0,612 \pm 0,003$ , газ	93, 124
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{X}$	$1,45 \pm 0,05$ , бензол	121	$0,660$ , газ	122

представители которых могут существовать в оптически активной форме, несмотря на наличие неподеленной пары электронов у центрального асимметричного атома. Этим критерием можно руководствоваться при рассмотрении вопросов  $p$ - $\pi$ -сопряжения в тех случаях, когда отсутствуют данные по геометрии молекул.

## 2. Дипольные моменты фосфинов

При рассмотрении дипольных моментов фосфинов в связи с проблемой  $p$ - $\pi$ -сопряжения интерес в первую очередь будут представлять три вопроса: отражение в дипольных моментах характера гибридизации орбиталей фосфора; направление дипольного момента в алифатических и ароматических фосфинах; величина и направление мезомерного дипольного момента.

В табл. 8 приведены значения дипольных моментов фосфористого водорода, первичных, вторичных и третичных фосфинов, а также аммиака и соответствующих аминов. Низкий дипольный момент фосфористого водорода по сравнению с аммиаком указывает в частности на то, что неподеленная пара P в противоположность неподеленной паре N вносит незначительный вклад в общий дипольный момент молекулы. Это свидетельствует, по-видимому, о большем  $s$ -характере неподеленной пары P по сравнению с N<sup>125</sup>. При замене атомов H в фосфине на алкильные группы наблюдается постепенный рост дипольного момента, что обусловлено, вероятно, с одной стороны, положительным индукционным эффектом алкильных групп и, с другой стороны, — повышением момента неподеленной пары за счет возрастания ее  $p$ -характера. Интересно отметить, что в случае аминов имеет место противоположная тенденция; здесь при переходе от аммиака к трет-аминам дипольный момент уменьшается (см. табл. 8). Возможно, это обусловлено понижением момента неподеленной пары<sup>125</sup> в результате повышения ее  $p$ -характера. Дело в том, что чистые  $s$ - и  $p$ -пары не имеют дипольных моментов в силу симметрии их орбиталей<sup>102</sup>. Гибридизация приводит к появлению дипольного момента, который достигает максимума в случае  $sp$ -состояния. Увеличение  $p$ -характера неподеленной пары от 50 до 100% или уменьшение его от 50 до 0% будет уменьшать значение дипольного момента. Эти противоположные тенденции в изменении дипольных моментов аминов и фосфинов лишний раз свидетельствуют о различном характере их неподеленных пар.

ТАБЛИЦА 9

## Влияние пара-замещения на дипольные моменты ароматических фосфинов и аминов

Типы соединений	Дипольные моменты			
	X = P	ссылки на литературу	X = N	ссылки на литературу
$C_6H_5XH_2$	1,11, гексан	129	1,54, гексан	129
$p\text{-}CH_3C_6H_4XH_2$	1,41, гексан	129	1,35, гексан	129
$C_6H_5X(C_4H_9)_2$	1,45, гексан	129	1,91, гексан	129
$p\text{-}CH_3C_6H_4X(C_4H_9)_2$	1,55, гексан	129	1,57, гексан	129
$(C_6H_5)_3X$	1,49, бензол	128		
$(p\text{-}CH_3C_6H_4)_3X$	1,92, циклогексан	127		
$(p\text{-}Cl(C_6H_4))_3X$	0,65, бензол	126		

Направление дипольных моментов в ароматических фосфинах определено в работах Сэттона с сотр.<sup>126</sup>, Клагеса и Лангпапе<sup>\* 127</sup>, а также Шиндльбауэра и Хайека<sup>129</sup>. Направление моментов в алифатических аминах и фосфинах совпадает, причем отрицательный полюс диполя находится на гетероатоме. В ароматических аминах знак дипольного момента изменяется в результате  $p\text{-}\pi$ -сопряжения, и отрицательным полюсом диполя становится фенильное ядро. Напротив, в ароматических фосфинах направление дипольного момента сохраняется: отрицательным полюсом по-прежнему остается фосфор. Это следует из сравнения дипольных моментов пара-замещенных фосфинов: донорные заместители в пара-положении увеличивают, а электроотрицательные уменьшают величину момента (см. табл. 9). Подобное явление наблюдается и в галоидбензолах. Направление дипольного момента здесь также не изменяется, однако величина его снижается в основном за счет  $p\text{-}\pi$ -сопряжения<sup>1</sup>. В данном случае мезомерный момент приблизительно может быть легко оценен по правилу Сэттона<sup>1, 130, 131</sup>, а именно, по разности дипольных моментов ароматических и алифатических соединений. Как известно, это правило применимо только к регулярным группам, направление дипольного момента которых совпадает с направлением связи бензольное ядро — заместитель. В остальных случаях необходимо векторное вычитание. Мезомерный момент диалкилфосфино-группы в настоящее время не определен. Однако из простого сопоставления дипольных моментов алифатических и ароматических соединений могут быть сделаны некоторые интересные выводы. Так, при переходе от триметилфосфина к диметилфенилфосфину наблюдается незначительное увеличение дипольного момента (табл. 10). Если ввести поправку на влияние растворителя<sup>121</sup>, то эта разница несколько уменьшится.

Уменьшение дипольного момента может происходить за счет индукционного эффекта фенильной группы и эффекта  $p\text{-}\pi$ -сопряжения (если таковой имеет место). Увеличиваться момент может за счет  $p\text{-}\pi\text{-}d\text{-}\pi$ -сопряжения или в результате возрастания момента неподеленной пары (увеличение валентного угла). Можно принять, что валентные углы при замене метильной группы на фенильную существенно не изменяются. Так как уменьшение дипольного момента при переходе от триметилфосфина к диметилфенилфосфину не наблюдается, следует сделать вывод, что  $p\text{-}\pi$ -сопряжение не играет заметной роли, и мезомерный эффект обусловлен

\* Клагес и Лангпапе<sup>127</sup> приводят завышенные значения дипольных моментов триалкилфосфинов, которые не подтвердились последующими работами<sup>121, 128</sup>.

ТАБЛИЦА 10

## Сопоставление дипольных моментов алифатических и ароматических фосфинов

Соединение	Дипольный момент	Ссылки на литературу	Дипольный момент	Ссылки на литературу
$\text{CH}_3\text{PH}_2$	1,100, газ	68	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$	1,11, гексан	129	—	—
$(\text{CH}_3)_3\text{P}$	1,192, газ	70	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{CH}_3)_2$	1,31, гексан	129	1,22, циклогексан	127
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$	1,45, бензол	121	1,48, бензол	128
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	1,45, бензол	129	1,40, диоксан	133
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_2\text{H}_5$	1,46, диоксан	133	1,35, циклогексан	127
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	1,49, бензол	128	1,44, циклогексан	127
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$	1,49, бензол	128		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	1,45, гексан	129		

$p_\pi - d_\pi$ -сопряжением. Этот вывод подтверждается сравнением моментов других алифатических и ароматических фосфинов (см. табл. 9) \*.

О слабой  $\pi$ -донорной способности фосфора свидетельствуют и дипольные моменты фосфиноборанов  $\text{R}_2\text{BPR}_2$ , определенные Коатсом и Ливингстоном<sup>132</sup>. Неподделенная пара фосфора в очень малой степени взаимодействует (если такое взаимодействие вообще имеет место) с вакантной  $p$ -орбиталью бора. Здесь фосфор также является отрицательным полюсом диполя. В диалкиламиноборанах в результате сопряжения неподделенной пары азота с  $p$ -орбиталью бора отрицательный полюс перемещается на бор. Это удивительное, по мнению Коатса и Ливингстона, поведение фосфора они объясняют различными размерами  $2p$ -орбитали бора и  $3p$ -орбитали фосфора. Не отрицая роли этого фактора, укажем, однако, что главную причину, по-видимому, следует искать в различиях характера гибридизации неподделенных пар фосфора и азота.

Возникает вопрос, возможны ли такие системы с  $\text{P}^{\text{III}}$ , в которых  $p$ - $\pi$ -сопряжение в основном состоянии будет играть заметную роль, и его удастся обнаружить какими-либо методами. Достаточно четкого ответа в настоящее время на это дать нельзя. Если приведенный выше метод оценки характера гибридизации орбиталей по валентным углам, несмотря на сделанные допущения, дает правильное представление о валентном состоянии фосфора, то можно предполагать, что такие случаи должны быть. Согласно оценке неподделенная пара в третичных фосфинах имеет примерно 50%  $p$ -характера. Если такая пара будет сопряжена с сильным электроноакцепторным заместителем, то энергия  $p$ - $\pi$ -взаимодействия может быть уже заметной. Не исключено, что такое сопряжение найдет отражение в химических или физических свойствах соединения.

Гетц с сотр.<sup>133, 134</sup> измерили дипольные моменты замещенных арилфосфинов типа  $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  и  $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Оказалось, что найденные дипольные моменты обычно выше вычисленных по аддитивной схеме. В случае донорных заместителей (метокси-, диметиламино- группы) это свидетельствует о  $p_\pi - d_\pi$ -сопряжении, тогда как в случае галоидов можно предполагать  $p$ - $\pi$ -сопряжение. Странно, что различия

\* Хадсон<sup>41</sup>, используя завышенные значения дипольных моментов триалкилфосфинов, приводимые Клагесом и Лаппапе<sup>127</sup>, делает вывод, что снижение дипольных моментов при переходе к ароматическим фосфинам обусловлено  $p$ - $\pi$ -сопряжением. К этому заключению следует относиться критически, так как данные Клагеса и Лаппапе не подтвердились.

между найденными и вычисленными значениями дипольных моментов для дифенил-*p*-метоксифенил- и *p*-диметиламинофенилфосфинов оказались существенно больше, чем для их окисей и сульфидов:  $p\pi-d\pi$ -сопряжение в окисях и сульфидах должно быть значительно сильнее, чем в фосфинах. Отметим, что найденные и вычисленные моменты три-(*p*-хлорфенил)фосфина совпадают. По данным других авторов<sup>136</sup> момент дифенилцианфосфина также совпал с вычисленным по аддитивной схеме. Возможно, что указанные выше различия между найденными и вычисленными дипольными моментами связаны не с  $p\pi$ -сопряжением, а с другими факторами, в частности, несовершенством выбранной для расчетов модели. Таким образом, на поставленный выше вопрос о возможности  $p\pi$ -сопряжения в системах с электроноакцепторными заместителями пока нельзя дать четкого ответа.

## Б. Химические и физико-химические свойства

Классическим химическим методом изучения электронного влияния заместителя является изучение ориентации при электрофильном замещении в бензольном ядре. К сожалению, в случае соединений  $R^{III}$  этот метод нельзя использовать из-за высокой нуклеофильности самого  $R^{III}$ , что приводит к преимущественной атаке электрофильного реагента на  $R$ . Нуклеофильное замещение в ароматических соединениях фосфора пока не известно. Единственным методом прямого изучения ориентирующего влияния  $R^{III}$  является нуклеофильное присоединение к двойной связи винильных соединений  $R^{III}$ . Именно он и был впервые использован для этой цели.

Для изучения электронного влияния группировок с  $R^{III}$  используются в основном физико-химические методы, позволяющие выяснить характер резонансных эффектов косвенными путями. В настоящее время здесь существуют два различных подхода. Первый из них связан с изучением влияния  $R^{III}$  на свойства функциональных группировок, находящихся в том же бензольном кольце. Применение методов корреляционного анализа, в частности уравнения Гамметта, дает возможность косвенно определять характер ориентирующего эффекта заместителя. О характере  $\pi$ -электронных эффектов  $R^{III}$  ценные сведения дает протофильный дейтерообмен в ароматических фосфинах и ряд других химических свойств. Второй подход использует реакции, в которых фосфор является реакционным центром. При этом исследуется влияние заместителей при атоме фосфора на активность неподеленной пары электронов, что дает возможность судить о ее способности к делокализации (основность фосфинов, реакции алкилирования, присоединения серы).

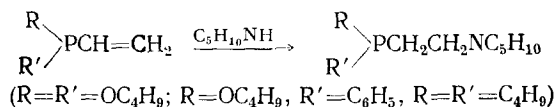
### 1. Электронное влияние трехвалентного фосфора как заместителя в молекуле

а. *Ориентация присоединения пиперидина к винильным соединениям  $R^{III}$ .* По характеру ориентации в реакциях ионного присоединения к винильным производным типа  $CH_2=CH-X$  заместители  $X$ , как известно, делятся на два вида: к первому относятся  $\pi$ -донорные группировки, которые, как правило, ориентируют анионную часть реагента в  $\alpha$ -положение к заместителю, ко второму — электроноакцепторные группы, ориентирующие в  $\beta$ -положение. Вещества первого типа, например винилалкиловые эфиры, виниламины, более склонны присоединять электрофильные реагенты; вещества второго типа, например акрилонитрил, легче присоединяют нуклеофильные реагенты.



Винильные соединения  $P^V$  относятся к типичным электрофильным системам и легко присоединяют нуклеофильные агенты. Было показано<sup>6-8, 137, 138</sup>, что во всех случаях присоединения имеет место  $\beta$ -ориентация, независимо от природы групп при атоме Р.

Неожиданно оказалось<sup>6-8</sup>, что такой же тип ориентации характерен и для винильных соединений  $P^{III}$ , хотя их реакционная способность значительно ниже по сравнению с соединениями  $P^V$ . Присоединение пиперидина наблюдалось лишь в условиях длительного нагревания реагентов при 140—160°:



Наиболее активны эфиры винилфосфонистой и винилфенилфосфинистой кислот, которые присоединяют пиперидин в отсутствие катализаторов. Хлоридрат пиперидина ускоряет реакцию, но не изменяет ориентации присоединения. Замена обеих бutoкси-групп на фенильные приводит к резкому снижению активности двойной связи: без катализатора, а также в присутствии кислого катализатора присоединение осуществить не удалось. В случае более электроположительной дибутилфосфиногруппы присоединение под влиянием хлоридрата пиперидина все же имеет место, возможно, за счет образования хлоридрата дибутилвинилфосфина.

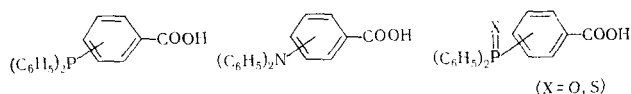
Таким образом, по типу ориентации присоединения  $P^{III}$  подобен не имеющему неподеленной пары Si, для которого также характерна  $\beta$ -ориентация<sup>139, 140</sup>. Позднее  $\beta$ -ориентация наблюдалась при действии дифенилфосфида лития на  $\beta$ -дифенилфосфиностирол<sup>141</sup>, а также при реакции бутиллития с винилфосфинами<sup>142</sup>. Укажем, что  $\beta$ -присоединение при действии такого сильного нуклеофильного реагента, каким является бутиллитий, было отмечено и в случае фенилвинилсульфида<sup>143</sup>. Недавно  $\beta$ -ориентация наблюдалась<sup>144</sup> при присоединении дифенилфосфина и дифениларсина к винил- и этинилфосфинам в присутствии основных катализаторов. Свидетельством в пользу  $\beta$ -ориентирующего влияния заместителей с  $P^{III}$  можно считать и реакцию винильных соединений  $P^{III}$  с фенилиминобензонитрилом<sup>145, 146</sup>.

$\beta$ -Ориентация некаталитического присоединения пиперидина свидетельствует или об отсутствии, или о незначительности  $\pi$ -донорного эффекта у  $P^{III}$ . Его электроноакцепторное влияние на поляризацию кратной связи или стабилизацию им переходного состояния можно объяснить  $p\pi-d\pi$ -сопряжением и, возможно, индукционным эффектом (так как электроотрицательности Н и Р равны, индукционный эффект группы будет зависеть от заместителей при атоме Р).

С выводом об отсутствии  $p\pi$ -сопряжения согласуются данные по интенсивности частот валентного  $C=C$ -колебания в спектрах комбинационного рассеяния винильных и аллильных соединений  $P^{III}$ <sup>147</sup>. В спектрах отсутствует известный признак  $p\pi$ -сопряжения — повышение интегральной интенсивности линии двойной связи, что достаточно четко выражено у винильных соединений N и S и не наблюдается у винилсиланов. По спектральному проявлению двойной связи винильные соединения  $P^{III}$  мало отличаются от алкенов-1. Таким образом, как по химическим, так и по спектральным признакам винильные соединения  $P^{III}$  ближе к винилсиланам, чем винилсульфидам и виниламинам.

б. Влияние заместителей с трехвалентным фосфором на свойства функциональных групп в бензольном кольце. Для изучения ориенти-

рующего влияния заместителей с  $P^{III}$  успешно используются также косвенные методы, в частности, корреляционный анализ. Авторами обзора совместно с Лобановым <sup>9, 10, 148</sup> были определены константы ионизации *m*- и *p*-дифенилфосфинобензойных кислот и для сравнения константы ионизации *m*- и *p*-дифениламинобензойных кислот и соответствующих бензойных кислот, содержащих группы с  $P^V$ :



Полученные результаты приведены в табл. 11. Оказалось, что все изученные фосфорсодержащие заместители, независимо от валентности фосфора, увеличивают константы ионизации бензойной кислоты и являются, следовательно, электроноакцепторными. Соответственно, константы  $\sigma$  Гамметта фосфорсодержащих заместителей положительны. Су-

ТАБЛИЦА 11

Константы ионизации ( $pK_a$ ) фосфорзамещенных бензойных кислот  $XC_6H_4COOH$  и постоянные  $\sigma$ ,  $\sigma_I$  и  $\sigma_R$  заместителей X (водный спирт 1:1, по объему, 25°)<sup>9, 10, 148</sup>

X	$pK_a$	$\frac{k_{\text{мета}}}{k_{\text{пара}}}$	$\sigma$	$\sigma_p - \sigma_m$	$\sigma_I$	$\sigma_R$
H	5,72	1	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>p</i> -( $C_6H_5$ ) <sub>2</sub> P	5,39	—	0,19	—	—	—
<i>m</i> -( $C_6H_5$ ) <sub>2</sub> P	5,51	0,76	0,11	0,08	0,05	0,14
<i>p</i> -( $C_6H_5$ ) <sub>2</sub> N	6,10	—	-0,29	—	—	—
<i>m</i> -( $C_6H_5$ ) <sub>2</sub> N	5,77	2,18	-0,07	-0,22	0,11	-0,40
<i>p</i> -( $C_6H_5$ ) <sub>2</sub> P(O)	4,88	—	0,53	—	—	—
<i>m</i> -( $C_6H_5$ ) <sub>2</sub> P(O)	5,11	0,58	0,38	0,15	0,27	0,26
<i>p</i> -( $C_6H_5$ ) <sub>2</sub> P(S)	4,97	—	0,47	—	—	—
<i>m</i> -( $C_6H_5$ ) <sub>2</sub> P(S)	5,24	0,54	0,29	0,18	0,15	0,32

щественно, что пара-фосфорзамещенные кислоты сильнее метазамещенных. Это видно из отношений  $k_{\text{мета}}/k_{\text{пара}}$ , которые меньше единицы, а также положительных разностей  $\sigma_p - \sigma_m$ , что характерно для мета-ориентирующих групп. Следовательно, все изученные фосфорсодержащие заместители являются мета-ориентирующими. Напротив, дифениламиногруппа, как и следовало ожидать, понижает константу ионизации бензойной кислоты в пара-положении в большей степени, чем в мета-положении, и относится, таким образом, к заместителям первого рода.

По константам  $\sigma_m$  и  $\sigma_p$  были вычислены <sup>148</sup> индукционные ( $\sigma_I$ ) и резонансные ( $\sigma_R$ ) составляющие постоянных Гамметта (табл. 11). Эти величины особенно наглядно иллюстрируют характер электронного влияния заместителей с  $P^{III}$  и  $P^V$ . Индукционный эффект дифенилфосфиногруппы оказался небольшим, что находится в соответствии с электроотрицательностью фосфора. Группы с  $P^V$  характеризуются, естественно, большими индукционными константами. Дифениламиногруппа по индукционному влиянию превосходит дифенилфосфиногруппу, что соответствует различию в электроотрицательностях N и P (3,0 и 2,1, по Полингу). Интересны величины резонансных эффектов фосфорсодержащих групп, особенно дифенилфосфиногруппы. Оказалось, что последняя, в противоположность дифениламиногруппе, является  $\pi$ -электроноакцепторной группировкой, несмотря на наличие неподеленной пары электронов. Ди-

фениламино-группа относится к  $\pi$ -донорным заместителям, хотя ее мезомерный эффект, естественно, несколько снижен по сравнению с диалкиламино-группами. Резонансные эффекты заместителей с  $P^V$  положительны и превышают резонансный эффект дифенилфосфино-группы. Эти данные дают возможность сделать ориентировочную оценку величины эффекта  $p$ - $\pi$ -сопряжения. Различие в величинах  $\sigma_R$  дифенилфосфино- и дифенилфосфинильной групп обусловлено, с одной стороны, увеличением  $p\pi$ - $d\pi$ -сопряжения за счет наличия положительного заряда на атоме  $P^{IV}$  и некоторого сжатия  $d$ -орбиталей и, с другой стороны, отсутствием  $p$ - $\pi$ -сопряжения, которое, возможно, имеет место в случае  $P^{III}$ . Мы не можем оценить вклад каждого эффекта, однако суммарный вклад, то есть различие в величинах  $\sigma_R$  этих групп, очень незначителен и составляет всего лишь 0,12, что, скорее всего, указывает на близость к нулю эффекта  $p$ - $\pi$ -сопряжения у дифенилфосфино-группы.

Эти результаты позднее были подтверждены работами других авторов<sup>16-29</sup>. К сожалению, для мета-заместителей с  $P^{III}$  в литературе пока нет почти никаких сведений за исключением приведенных выше. Данные Шименца<sup>19, 20</sup> для пара-фосфорсодержащих группировок практически совпадают с найденными нами. Несколько отличные величины  $\sigma_p$  получены Болдуином, Ченгом и Хомером<sup>22</sup> из констант ионизации фосфорзамещенных бензойных и арилфосфоновых кислот в водном тетрагидрофуране (ТГФ). Они занижены для всех фосфорсодержащих групп. Возможно, это связано с влиянием растворителя.

Махаматхановым совместно с авторами обзора<sup>13, 149-151</sup> были измерены  $pK_a$  мета- и пара-фосфорзамещенных фенолов. Шименц измерил  $pK_a$  пара-фосфорсодержащих диметиланилинов<sup>19, 20</sup>. Вычисленные по этим данным нуклеофильные константы  $\sigma^-$ , характеризующие влияние электроноакцепторных заместителей в случае электронодонорного реакционного центра, и константы  $\sigma_m$ , приведены в табл. 12. Эти данные несколько отличаются от результатов Шименца, что, по-видимому, связано с различием реакционных серий\*. Константы  $\sigma^-$  фосфорсодержащих заместителей положительны и превосходят соответствующие константы  $\sigma_p$  Гамметта, что свидетельствует об эффекте прямого полярного сопряжения фосфорных групп с реакционным центром. Разность  $\sigma^- - \sigma_p$  в случае дифенилфосфино-группы для фенолов составляет 0,07, а для замещенных диметиланилинов 0,13. Таким образом, электроноакцепторный эффект прямого полярного сопряжения  $P^{III}$  с электронодонорным реакционным центром невелик, но ясно выражен. Константы  $\sigma_m$  фосфорсодержащих групп, определенные по  $pK_a$  соответствующих фенолов и бензойных кислот, хорошо согласуются между собой.

По константам ионизации диметилфосфинофенолов были найдены<sup>150, 151</sup> постоянные  $\sigma^-$  и  $\sigma_m$  диметилфосфино-группы (табл. 12). Оказалось, что они мало отличаются от аналогичных констант дифенилфосфино-группы.

Аналогичные результаты получены и по другим реакционным сериям. Так, положительные, хотя и несколько завышенные, величины  $\sigma_p$  дифенилфосфино-группы (0,3 и 0,5) выведены из данных по реакционной способности  $p$ -дифенилфосфиностирола при сополимеризации со стиролом и метилметакрилатом<sup>152</sup>. Константу  $\sigma_p$  диэтилфосфино-группы (0,03) определили Степанов, Боканов и Королев<sup>17</sup> по основности тетраэтилпарафенилендифосфина. Следует отметить существенное отличие этой величины от значения  $\sigma_p$  для диметиламино-группы ( $-0,83$ ).

\* Известно, что константы  $\sigma^-$  не универсальны и сильно зависят от природы реакционного центра и типа реакции.

ТАБЛИЦА 12

Константы ионизации ( $pK_a$ ) фосфорзамещенных фенолов  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{OH}$  и константы  $\sigma^-$ ,  $\sigma_m$  и  $\sigma_R$  заместителей X (водный спирт 1:1 по объему, 25°) <sup>13, 149-151</sup>

X	$pK_a$	$\sigma^-$	$\sigma^-$ (данные <sup>19, 20</sup> )	$\sigma$	$\sigma^- - \sigma_p$	$\sigma_R$
H	11,21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>p</i> -(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P	10,46	0,26	0,32	0,19	0,07	0,16
<i>p</i> -(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P(O)	9,38	0,68	0,88	0,53	0,15	0,35
<i>p</i> -(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P(S)	9,49	0,63	0,73	0,47	0,16	0,44
<i>m</i> -(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P	10,82	—	—	0,12	—	—
<i>m</i> -(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P(O)	10,05	—	—	0,42	—	—
<i>m</i> -(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P(S)	10,14	—	—	0,38	—	—
<i>p</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> P	10,67	0,18	—	—	—	—
<i>p</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> P(O)	9,58	0,60	—	—	—	—
<i>p</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> P(S)	9,58	0,60	—	—	—	—
<i>m</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> P	10,90	—	—	0,09	—	—
<i>m</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> P(O)	10,13	—	—	0,39	—	—
<i>m</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> P(S)	10,02	—	—	0,43	—	—

ТАБЛИЦА 13

Константы  $\sigma_I$  и  $\sigma_R$  фосфорсодержащих групп  $\text{X}_2\text{P}$  по данным ЯМР <sup>19</sup>F фосфорсодержащих фторбензолов

X	$\sigma_I$		$\sigma_R$	
	по 27, 28	по 26, 153, 154	по 27, 28	по 26, 153, 154
H	—	+0,07	—	+0,17
CH <sub>3</sub>	+0,06	+0,06	-0,06	+0,16
CH <sub>3</sub> O	+0,16	—	+0,05	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	-0,05	—	-0,05	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	+0,18	+0,21	0,00	+0,09
F	+0,39	—	+0,16	—
Cl	+0,43	+0,44	+0,16	+0,25
CF <sub>3</sub>	+0,52	—	+0,16	—
CN	+0,58	—	+0,19	—

в. Электронное влияние заместителей с трехвалентным фосфором по данным различных физических методов. Электронное влияние фосфорсодержащих групп было изучено при помощи физических методов (ИК-спектры <sup>18, 19</sup>), ЯМР <sup>13</sup>C, ЯМР <sup>1</sup>H- и ЯМР <sup>19</sup>F-спектры <sup>23-32, 153, 154</sup>), причем во многих случаях были определены соответствующие константы  $\sigma$ . В целом эти данные согласуются с результатами, полученными химическими методами. Наиболее интересно систематическое изучение электронного влияния фосфорсодержащих групп при помощи ЯМР <sup>19</sup>F, которое предприняли Тафт с сотр. <sup>27, 28</sup>, Джонсон и Джонс <sup>29</sup>, а также Шиндльбауэр и Прикозович <sup>26, 153, 154</sup>. Найденные ими значения констант  $\sigma$  во многих случаях хорошо согласуются с нашими, однако разделение на индукционные и резонансные составляющие несколько отличается: по данным ЯМР <sup>19</sup>F константы  $\sigma_I$  несколько завышены, а резонансные постоянные  $\sigma_R$  занижены по сравнению с химическими результатами. Следует отметить, что данные указанных выше авторов не всегда согласуются между собой (табл. 13). Именно поэтому нельзя придавать большого значения отрицательным величинам  $\sigma_R$  в случае диметилфосфино- и тетраметилдиаминофосфино-групп. По результатам исследова-

ния пентафторфенильных соединений  $P^{III}$  диметил- и дифенил-фосфино-группы являются  $\pi$ -акцепторными заместителями<sup>30-32</sup> (см. также другие работы<sup>33-38</sup>). О  $\pi$ -электроноакцепторном эффекте диалкилфосфино-групп свидетельствуют и данные ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  диалкилэтинилфосфинов<sup>39, 40</sup>. По-видимому, вопрос точной оценки резонансных и индукционных эффектов диалкилфосфино- и родственных групп с  $P^{III}$  нельзя считать окончательно решенным\*, однако уже сейчас ясно, что резонансный эффект диалкилфосфино-групп будет близок к нулю.

Спектр ПМР трифенилфосфина свидетельствует о малом влиянии дифенилфосфино-группы на магнитное экранирование протонов кольца по сравнению с бензолом<sup>155, 156</sup>. Вид спектра изменяется от синглета до дублета в зависимости от растворителя и концентрации трифенилфосфина, что говорит о близости химических сдвигов *o*-, *m*- и *p*-протонов<sup>155</sup>. При переходе от дейтерохлороформа к гексадейтеробензолу спектр расщепляется и сигнал *o*-протонов сдвигается на 0,09 м. д. в слабое поле, а *m*- и *p*-протонов — в сильное поле на 0,25 м. д., однако точные значения химических сдвигов еще не определены<sup>156</sup>.

Спектры ЭПР анион-радикалов, полученных из трифенилфосфина<sup>157</sup> и диметилфенилфосфина<sup>158</sup>, показывают, что дифенил- и диметилфосфино-группы по влиянию на распределение спиновой плотности относятся к электроноакцепторным заместителям\*\*. К аналогичному заключению<sup>160</sup>, приводят и спектры ЭПР 2,6-ди-*трет*-бутилфеноксильных радикалов, содержащих в положении 4 заместители с  $P^{III}$  и  $P^V$ .

Различная способность неподеленных пар азота и фосфора к резонансной делокализации отчетливо проявляется в масс-спектрах соединений этих элементов. Основным фрагментом, образующимся при электронном ударе из молекулы тетрафенилдиаминометана<sup>161</sup>, является резонансно-стабилизированный катион  $(C_6H_5)_2N^+=CH_2$ . Аналогичный дифосфинометан дает более сложный спектр фрагментов, среди которых преобладают частицы, возникающие в результате миграции фенильной группы:  $C_6H_5\dot{P}\equiv CH$  и  $(C_6H_5)_3\dot{P}$ . Фрагмент  $(C_6H_5)_2P^+=CH_2$  образуется в меньшем количестве<sup>161</sup>. К тем же выводам приводит и сопоставление масс-спектров других соединений фосфора и азота<sup>162</sup>.

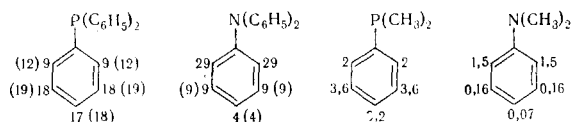
Таким образом, физические методы с большей или меньшей убедительностью подтверждают результаты химических исследований.

г. *Влияние заместителей с  $P^{III}$  на скорость протофильного дейтеробмена в арилфосфинах.* В настоящее время существует, по-видимому, одна реакция прямого замещения водорода в бензольном кольце, ориентируемого  $P^{III}$ , — металлирование трифенилфосфина бутиллитием, в результате которого с низким выходом (5,9%) образуется металлитиевое производное<sup>163</sup>. Металлирование трифениламина также приводит к мета-замещению<sup>164, 165</sup>. Для более детального исследования влияния фосфорсодержащих заместителей на реакционную способность атомов водорода в бензольном кольце и присоединенных к нему метильных группах авторы обзора совместно с Яковлевой, Шатенштейном и соавторами<sup>14, 167-169</sup> изучили кинетику изотопного обмена дейтерированных трифенилфосфина, трифениламина, диметилфенилфосфина и ряда

\* Не ясно, например, почему величина  $\sigma_I$  для диметоксифосфино-группы меньше, чем для дифенилфосфино- (табл. IIЗ), так как в случае заместителей с пятивалентным фосфором наблюдаются обратные отношения<sup>143</sup>. Не понятна также большая величина  $\sigma_I$  диметилфосфино-группы по сравнению с тетраметилдиаминофосфиновой.

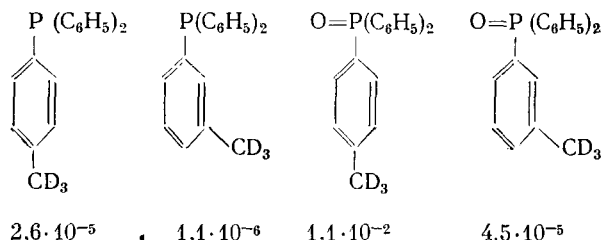
\*\* Следует учитывать, что образование анион-радикалов из фосфинов при действии металлического калия в ТГФ осложняется процессом расщепления фосфор-углеродной связи<sup>159</sup>.

других соединений. Ниже даны значения факторов парциальной скорости дейтерообмена ( $f$ ) в жидком аммиаке при катализе амидом калия или амидом натрия (цифры в скобках). Для сравнения приведены и аналогичные данные для диметиланилина<sup>170, 171</sup>:



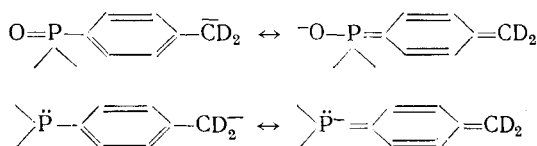
Сопоставление  $f_n$  для аминов и фосфинов указывает на существенные различия в электронном влиянии азота и фосфора: обмен в случае фосфора протекает значительно быстрее, чем в случае азота. Интересно, что примерное равенство констант скорости обмена в мета- и пара-положениях кольца характерно не только для фосфинов, но и для их оксидов ( $1,2 \cdot 10^{-6}$  и  $0,8 \cdot 10^{-6}$ , *трет.*-бутанол-диглим 1:1, *трет.*-бутилат калия, 120°), что лишний раз свидетельствует о сходстве в электронном влиянии  $P^{III}$  и  $P^V$ .

Особенно наглядно электроноакцепторные свойства дифенилфосфино-группы проявляются при обмене в метильных группах изомерных дифенилтолилфосфинов:



(*трет.*- $C_4H_9OH$ -диглим 1:1, *трет.*- $C_4H_9OK$ , 120°).

Как видно из приведенных констант скорости обмена, в пара-метильной группе он протекает примерно в 25 раз быстрее, чем в мета-метильной группе. В соответствующих оксидах различие увеличивается до 200 раз. Эти данные свидетельствуют о наличии  $\pi$ -акцепторного сопряжения в карбанионе или в переходном состоянии, возникающем при обмене в дифенил-*p*-толил-фосфине и его окиси и имеющем, по-видимому, строение, близкое к карбанионному:



Таким образом, при изучении водородного обмена в ароматических и жирно-ароматических фосфинах не удалось обнаружить каких-либо признаков  $p$ - $\pi$ -сопряжения.

Электроноакцепторные свойства  $P^{III}$  обнаруживаются<sup>14</sup> и при сопоставлении относительной скорости дейтерообмена в метильных группах, присоединенных к атомам P и N, причем аналогичные отношения наблюдаются в случае O и S<sup>172, 173</sup> (обмен проведен в жидком аммиаке в при-

существовании амида калия, за единицу взята скорость обмена в метильной группе толуола в тех же условиях):

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NCH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$
0,0001	0,0002	0,003
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{CH}_3)_2$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_3$
2	25	10000

## 2. Реакция по неподеленной паре электронов трехвалентного фосфора

Влияние заместителей на активность неподеленной пары электронов  $\text{P}^{\text{III}}$  с количественной стороны изучено недостаточно. Более или менее систематически исследовано лишь влияние заместителей на основность фосфинов. Кинетические исследования алкилирования фосфинов, при соединении серы и фенилазида немногочисленны и не всегда дают возможность сделать какие-либо выводы о  $p$ - $\pi$ -сопряжении.

а. *Основность фосфинов*, влияние на это свойство электронных и пространственных факторов, гибридизации и гидратации фосфониевого катиона достаточно подробно обсуждали Хадсон<sup>41</sup> и Арнетт<sup>174</sup>. Мы затронем здесь только вопросы, касающиеся  $p$ - $\pi$ -сопряжения, и рассмотрим некоторые работы, не вошедшие в указанные обзоры.

При сравнении корреляций структура — основность для аминов и фосфинов прежде всего обращает на себя внимание резкое различие во влиянии  $p$ - $\pi$ -сопряжения на основность этих двух классов соединений. За последние 10 лет для аминов был предложен ряд корреляций, в которых учитывалось влияние на основность электронных факторов и сольватации<sup>175–179</sup>, причем снижение основности за счет сопряжения неподеленной пары с фенильным кольцом оценивалось примерно в 3 единицы  $pK$  (эта величина не вполне совпадает по оценкам разных авторов). Для фосфинов известна корреляция, предложенная Хендерсоном и Стройли<sup>180</sup>, аналогичная первой корреляции Холла<sup>175</sup> для аминов, которая учитывает только индукционное влияние заместителей (константы  $\sigma^*$  Тафта). Третичные, вторичные и первичные фосфины образуют три линейных зависимости с близкими углами наклона. Интересно, что ароматические фосфины в противоположность ароматическим аминам удовлетворяют этой зависимости. Наблюдающиеся здесь отклонения ( $\sim 0,5$  ед.  $pK$ ) для некоторых арилфосфинов можно было бы отнести за счет незначительного  $p$ - $\pi$ -сопряжения, однако эти отклонения не всегда имеют одинаковый знак и, по-видимому, мало отличаются от средне-статистического разброса в данной корреляции. По данным Дрента и Хогерворста<sup>181</sup>, зависимости Хендерсона и Стройли удовлетворительно подчиняются и третичные алкилфосфины.

Было показано<sup>182</sup>, что при корреляции  $pK_a$  фосфинов с константами  $\sigma_{\text{ф}}$  заместителей при фосфоре первичные, вторичные и третичные фосфины дают одну линейную зависимость, которой удовлетворяют и ароматические фосфины. Если учесть, что фенильная группа в системе констант  $\sigma_{\text{ф}}$  характеризуется электронодонорным резонансным эффектом<sup>183</sup> ( $\sigma_{\text{ф}} = 0,27$ ,  $\sigma_{\text{ф}}^{\text{R}} = -0,76$ ), то станет ясно, что фосфор в ароматических фосфинах при протонировании проявляет только акцепторные свойства, а неподеленная пара, по-видимому, не взаимодействует с  $\pi$ -системами бензольных колец.

Степанов, Боканов и Королев<sup>16, 17, 184, 185</sup> потенциометрическим титрованием в нитрометане определили основность ряда замещенных в ядре диэтилфенилфосфинов  $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , включающих как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители. Основность этих соединений линейно зависит от констант  $\sigma$  Гамметта ( $r=0,9986$  и  $s=0,067$ ),

а не от констант  $\sigma^-$ , что характерно для замещенных анилинов. Отсюда следует, что электронные эффекты при протонировании фосфинов аналогичны таковым при протонировании бензоат-анионов и принципиально отличны в этом смысле от аминов. Эти результаты также указывают на существование  $p_\pi-d_\pi$ -сопряжения в молекуле протонированного фосфина и на незначительность (или отсутствие) сопряжения неподеленной пары фосфора с ароматическим ядром в молекуле основания.

Гетц с сотр.<sup>186, 187</sup> изучили основность фосфинов того же типа, а также замещенных триарилфосфинов  $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  в 80%-ном спирте. На основании аналогичных гамметтовских зависимостей\* они пришли к выводу о существовании как  $p_\pi-d_\pi$ -, так и  $p$ - $\pi$ -сопряжения в фосфинах в основном состоянии. Так как набор заместителей X включал только ориентанты I рода, то соблюдение гамметтовской зависимости в данном случае говорит только об акцепторном сопряжении, но не о делокализации неподеленной пары электронов. Однако в целом данные по основности замещенных арилфосфинов не противоречат предположению о существовании слабого  $p$ - $\pi$ -сопряжения.

б. *Алкилирование фосфинов.* Хендерсон и Баклер<sup>188</sup> исследовали кинетику алкилирования фосфинов галоидными алкилами. Они нашли, что скорость реакции определяется в основном индуктивными и стерическими факторами, хотя в ряде случаев и имеются не вполне объясненные исключения. Триалкилфосфины с неразветвленными радикалами (за исключением метила), а также триарил- и смешанные арилалкилфосфины дают в координатах  $\lg K - \sum \sigma^*$  несовершенную линейную зависимость, что все же можно связать с отсутствием или незначительностью эффекта  $p$ - $\pi$ -сопряжения в ароматических фосфинах.

в. *Присоединение серы и фенилазида к ароматическим фосфинам.* Присоединение серы к замещенным трифенилфосфинам изучали Бартлетт и Мегуриан<sup>189</sup>, а также Гетц, Нердел и Буш<sup>190</sup>. На небольшом числе примеров (заместители в фенильных ядрах — хлор и метильные группы), первые авторы нашли, что реакция имеет второй порядок, а константы скорости удовлетворяют уравнению Гамметта (отметим, что аналогичная зависимость имеет место и при использовании индукционных констант  $\sigma^0$ ). Гетц с сотр. установили, что реакция не следует точно второму порядку. Таким образом, определенных выводов о наличии или отсутствии  $p$ - $\pi$ -сопряжения из этих данных сделать нельзя. Выводов о  $p$ - $\pi$ -сопряжении нельзя сделать и на основе результатов по кинетике присоединения азидов к замещенным трифенилфосфинам, изученной недавно Леффлером и Темплом<sup>191, 192</sup>.

## В. Свойства некоторых отдельных типов соединений

### 1. Фосфиды карбоновых кислот

Интересной системой являются фосфиды карбоновых кислот, содержащие группировку  $\text{>P-C=O}$ . Наличие полярной карбонильной группы и неподеленной пары электронов создает более благоприятные возможности для  $p$ - $\pi$ -сопряжения, чем в системах  $\text{>P-C=C<}$ . Эти соединения — аналоги амидов карбоновых кислот, в которых, как известно, весьма сильно выражено сопряжение неподеленной пары электронов с

\* При корреляции основности диэтилариалфосфинов Гетц с сотр.<sup>187</sup> использовали усредненные константы Джаффе, причем точки, соответствующие Cl и Br, отклонялись от найденной прямой, чему авторы придавали принципиальное значение. Легко показать, что при использовании констант  $\sigma$  Мак-Даниэля и Брауна получается линейная зависимость с высоким коэффициентом корреляции, включающая все заместители.



карбонильной группой. Исследование химических и физических свойств фосфидов карбоновых кислот показало в ряде случаев их отличие от свойств амидов, что, по-видимому, можно рассматривать как свидетельство малого  $p$ - $\pi$ -взаимодействия в этой системе.

Фосфиды карбоновых кислот обладают, подобно амидам карбоновых кислот, заметными ацилирующими свойствами. По данным Тики и Плацека<sup>193, 194</sup>, триароилфосфиды при многочасовом нагревании со спиртами (140—160°) дают соответствующие эфиры с количественными выходами. С водным аммиаком или анилином количественно образуются соответствующие амиды. Аналогичными свойствами обладают и моноацилфосфиды<sup>195, 196</sup>. Интересно, что обратные реакции не имеют места. По-видимому, карбонильная группа в фосфидах несколько более реакционноспособна, чем в амидах, однако, как указывают Исслейб и Прибе<sup>195</sup>, принципиальных различий между фосфидами и амидами в этом отношении нет.

Существенно то, что в отличие от амидов неподеленная пара фосфора в моноацилфосфидах сохраняет свою активность. Так, моноацилфосфиды дают иодметилаты, с солями Ni, Hg, Cd и других тяжелых металлов образуют комплексные соединения<sup>196, 197</sup>. Легкая окисляемость (вплоть до самовоспламенения), способность присоединять серу и бром — все это свидетельствует об отсутствии или незначительности де-локализации неподеленной пары электронов фосфора<sup>196, 197</sup>.

Интересные результаты получены при изучении физических свойств фосфидов карбоновых кислот.

Согласно Исслейбу и Леву<sup>196</sup>, частоты  $\nu_{CO}$  в амидах и фосфидах мало отличаются друг от друга и лежат в области 1640—1680  $см^{-1}$ , то есть значительно ниже, чем в кетонах (см. табл. 14). Эти данные были подтверждены также Костяновским с сотр.<sup>197-204</sup>.

Костяновский с сотр.<sup>197, 202, 204, 205</sup> нашли, что наряду с указанной выше полосой в фосфидах, в отличие от амидов, имеется еще вторая полоса, лежащая примерно на 100  $см^{-1}$  выше, которую они также отнесли к валентным колебаниям карбонильной группы (табл. 15). Наличие двух полос было объяснено существованием двух устойчивых конформеров,

ТАБЛИЦА 14

Сопоставление  $\nu_{CO}$  амидов и фосфидов  $RCO\dot{E}R'_2$  по<sup>193</sup>

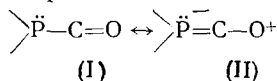
Элемент	$\nu_{CO}, см^{-1}$			
	$R=R'=\text{алкил}$	$R=\text{алкил}$ $R'=\text{арил}$	$\overset{\text{алкил}}{\underset{\text{арил}}{R}}=\text{арил}$ $R'=\text{алкил}$	$R=R'=\text{арил}$
N	1655	1680	1645	1655
P	1650	1670	1640	1655

ТАБЛИЦА 15

Изменение  $\nu_{CO}$  в моно- и диацетофосфидах и- амидах<sup>197, 202, 204</sup>

Формула	$\nu_{CO}, см^{-1}$		
$CH_3COP(CH_3)_2$	1660	—	1758
$(CH_3CO)_2PCH_3$	1657	—	1758
$CH_3COP(C_6H_5)_2$	1664	—	1758
$CH_3CON(CH_3)_2$	—	1650	—
$(CH_3CO)_2NCH_3$	—	1700	—
$CH_3CON(C_6H_5)_2$	—	1662	—

причем низкочастотная полоса была приписана *транс*-конформеру (*транс*-расположение неподеленной пары и СО-группы), а высокочастотная — *цис*-конформеру. Относительные интенсивности этих полос, как указывают авторы, меняются в зависимости от природы растворителя и температуры. Так как сопряжение неподеленной пары с карбонильной группой не может осуществляться по причинам геометрического характера ( $\pi$ -система карбонила и орбиталь неподеленной пары не лежат в одной плоскости), то снижение  $\nu_{\text{CO}}$  авторы объясняют сопряжением карбонильной группы с *d*-орбиталями фосфора, которое приводит к понижению кратности С=О-связи за счет обратной поляризации карбонильной группы с появлением некоторого положительного заряда на кислороде.



Такая трактовка вызывает возражения. Относительный вес структуры (II) с необычной поляризацией карбонильной группы в резонансе должен быть очень невелик и незначительная обратная поляризация связи, имеющей вообще некоторый семиполярный характер ( $\overset{+}{\text{C}}-\overset{-}{\text{O}}$ ), должна привести к увеличению, а не к понижению степени двоевязанности в карбонильной группе и, следовательно, к повышению  $\nu_{\text{CO}}$ . Если допустить, что кратность связи С=О понижена за счет структуры (II), то факторы, способствующие обратной поляризации, должны приводить к дальнейшему понижению  $\nu_{\text{CO}}$ . Между тем, переход к системам с РV типа  $\text{RCOP}(\text{O})\text{R}_2'$  и  $[\text{RCOPR}_2'\text{R}'']\text{X}^-$ , в которых и индукционное, и мезомерное влияние должны стабилизировать резонансную структуру (II), сопровождается повышением, а не понижением  $\nu_{\text{CO}}$ .

Понижение  $\nu_{\text{CO}}$  в амидах обусловлено *p*- $\pi$ -сопряжением, приводящим к снижению кратности С=О-связи. На первый взгляд может показаться, что снижение  $\nu_{\text{CO}}$  в фосфидах обусловлено тем же явлением, однако это противоречит другим химическим и физическим данным, которые указывают на отсутствие или незначительность *p*- $\pi$ -сопряжения в системах с РIII.

ТАБЛИЦА 16

Изменение  $\nu_{\text{CO}}$  в молекулах  $\text{CH}_3\text{COX}$  (конденсированная фаза или раствор)

X	$\nu_{\text{CO}}$ , $\text{см}^{-1}$	Ссылки на литературу	X	$\nu_{\text{CO}}$ , $\text{см}^{-1}$	Ссылки на литературу
$\text{CH}_3$	1718	206	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	1645	208
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1650	204	$\text{P}(\text{CH}_3)_2$	1660	197, 201
				1758	
$\text{OCH}_3$	1747	206	$\text{SC}_2\text{H}_5$	1675	209
F	1841	207	Cl	1798	207

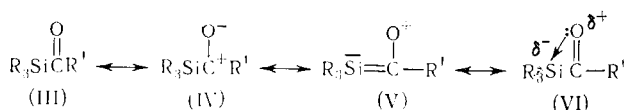
Для понимания причин понижения  $\nu_{\text{CO}}$  в фосфидах карбоновых кислот полезно рассмотреть закономерность изменения  $\nu_{\text{CO}}$  в карбонилсодержащих соединениях типа  $\text{CH}_3\text{COX}$ , где X — атомы или группы, содержащие элементы II и III периодов (см. рис. 6 и табл. 16). Следует иметь в виду, что  $\nu_{\text{CO}}$  не зависит существенно от массы заместителей<sup>210</sup> (в случае, если масса превышает 12), поэтому величина  $\nu_{\text{CO}}$  обусловлена в основном электронными факторами. Было показано, например, что  $\nu_{\text{CO}}$  чувствительна к индукционному влиянию заместителей<sup>211, 212</sup>.

При переходе от С к N  $\nu_{\text{CO}}$  снижается примерно на 60—90  $\text{см}^{-1}$ , несмотря на большую электроотрицательность N, что связано с *p*- $\pi$ -сопряжением\*. При дальнейшем

\* В амидах, где *p*- $\pi$ -сопряжение не может осуществляться по причинам геометрического характера,  $\nu_{\text{CO}}$  не снижается. Так, в 2,2,6-триметилхиноклидоне-7  $\nu_{\text{CO}}$  составляет<sup>213</sup> 1756  $\text{см}^{-1}$ .

переходе к О и F наблюдается закономерное повышение  $\nu_{CO}$  в соответствии с ростом индукционного и уменьшением мезомерного влияния этих элементов. Переход от С к Si, который обладает меньшей электроотрицательностью, сопровождается понижением  $\nu_{CO}$ , причем в данном случае было доказано, что снижение обусловлено изменением индукционного влияния заместителя, а не какими-либо иными факторами.

В  $\alpha$ -силлкетонах  $\nu_{CO}$  снижена примерно на  $70 \text{ см}^{-1}$  по сравнению с  $\nu_{CO}$  в соответствующих кетонах <sup>208, 214–218</sup>. В дисиллкетонах наблюдается еще большее смещение <sup>219</sup>. Замена  $\alpha$ -углеродного атома кетонов на кремний удивительно сильно влияет и на энергию электронных переходов <sup>215, 218, 219</sup>, приводя к красному смещению полос УФ-спектра и возникновению окраски у  $\alpha$ -силл-(желтая) и дисиллкетонов (красно-фиолетовая), чего не наблюдается у аналогично построенных кетонов. Для объяснения было выдвинуто предположение о взаимодействии неподеленной пары кислорода карбонильной группы с  $d$ -орбиталями Si ( $n$ - $d$ -взаимодействие <sup>218</sup>), а также гипотеза о сопряжении в возбужденном состоянии  $\pi^*$ -орбитали карбонильной группы с  $d$ -орбиталями Si <sup>220</sup>. Возможные электронные взаимодействия в силлкетонах можно изобразить набором резонансных структур <sup>221</sup> (III–VI):



Рассмотрение этого вопроса при помощи простого и расширенного метода Хюккеля привело к заключению <sup>222</sup>, что основной причиной наблюдаемого влияния Si, а также Ge на электронные и колебательные спектры является изменение  $\sigma$ -донорной способности  $\alpha$ -замещающего атома \*. Эта точка зрения подтверждена измерением основности карбонильной группы в  $\text{R}_3\text{XCOC}_6\text{H}_5$  спектральным методом <sup>221</sup>. Основность снижается в ряду  $\text{Si} > \text{Ge} > \text{C}$ , что свидетельствует против структур (V) и (VI) в основном состоянии. Таким образом, в случае Si доказано, что главную роль в изменении  $\nu_{CO}$  играет его электроотрицательность, то есть индукционное, а не мезомерное влияние.

Для других элементов III периода, за исключением фосфора, наблюдается аналогичное кремнию снижение  $\nu_{CO}$  в системе  $\text{CH}_3\text{COX}$ , которое, как можно предполагать, вызвано уменьшением индукционного влияния X, так как уменьшение мезомерных эффектов, которое имеет место при переходе к элементам III периода, должно приводить к повышению  $\nu_{CO}$ . Эта общая тенденция не соблюдается только в случае фосфора:  $\nu_{CO}$  в фосфидах понижена по сравнению с  $\nu_{CO}$  кетонов, но не амидов. По сравнению с Si наблюдается некоторое повышение  $\nu_{CO}$ , а не понижение, как в случае С и N. Можно полагать, что понижение  $\nu_{CO}$  фосфидов по сравнению с  $\nu_{CO}$  кетонов по аналогии с Si обусловлено уменьшением электроотрицательности при переходе от С к Р, а примерное равенство  $\nu_{CO}$  фосфидов и амидов связано с отсутствием или незначительностью эффекта  $p$ - $\pi$ -сопряжения в фосфидах карбоновых кислот. Исслийб и Лев <sup>198</sup> считают, что причиной понижения  $\nu_{CO}$  в фосфидах является поляризуемость и пониженная электроотрицательность Р по сравнению с N.

В УФ-спектрах фосфидов наблюдаются <sup>197, 202, 204</sup> две полосы поглощения (см. табл. 17), отнесенные к  $\pi \rightarrow \pi^*$  и  $n \rightarrow \pi^*$ -переходам. По сравнению с амидами, которые имеют лишь полосу  $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода, следует отметить батохромный сдвиг максимума поглощения, хотя и не столь значительный, как в случае силлкетонов. Появление окраски наблюдается лишь в случае фосфидов ароматических и гетероциклических кар-

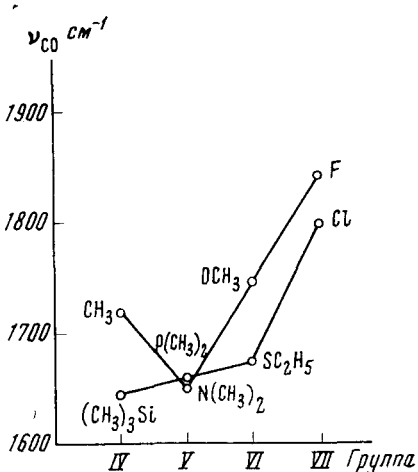


Рис. 6. Изменение  $\nu_{CO}$  в молекулах  $\text{CH}_3\text{COX}$ , где X — заместители, содержащие элементы IV–VII групп второго и третьего периодов.

\* В возбужденном состоянии допускается взаимодействие <sup>223</sup>  $\pi$ -связи карбонильной группы с  $d$ -орбиталями Si.

ТАБЛИЦА 17

УФ-спектры фосфидов<sup>197, 202, 204</sup> и амидов<sup>202, 224</sup>

Формула	$\lambda_{\text{ММК}}$ (в гексане)		Формула	$\lambda_{\text{ММК}}$ (в гексане)	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$		$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$
$\text{CH}_3\text{COP}(\text{CH}_3)_2$ $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{PCH}_3$	228,5 220,5	347,0 342,0	$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{NCH}_3$	195,3 215,7	— —

боновых кислот. Причиной bathochromного сдвига является, по-видимому, пониженная электроотрицательность фосфора.

Введение второй ацильной группы к атому фосфора мало сказывается на колебательных и электронных спектрах (см. табл. 15, 17), тогда как в случае азота вторая ацильная группа вызывает повышение  $\nu_{\text{CO}}$  и bathochromный сдвиг в УФ-спектре<sup>202</sup>. Это связано с изменением характера сопряженной системы в диацильных производных азота и, вероятно, с отсутствием  $p$ - $\pi$ -сопряжения в диацильных соединениях фосфора.

Таким образом, в итоге все рассмотренные данные, по-видимому, указывают на отсутствие в фосфидах  $p$ - $\pi$ -сопряжения, аналогичного амидному резонансу.

## 2. Цианиды трехвалентного фосфора

Система  $\text{>P-C}\equiv\text{N}$  с точки зрения условий для осуществления  $p$ - $\pi$ -сопряжения является более благоприятной, чем структура  $\text{>P-C=O}$ , так как здесь отсутствуют какие-либо конформационные ограничения сопряжению. При рассмотрении валентных углов уже отмечалось, что

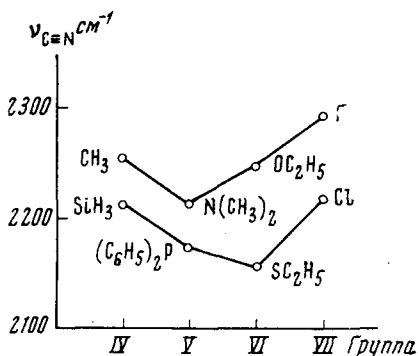


Рис. 7. Изменение  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  в молекулах  $\text{X-C}\equiv\text{N}$ , где X—заместители, содержащие элементы IV—VII групп II и III периодов.

в трицианфосфине валентный угол  $\text{C-P-C}$  составляет  $93,5^\circ$ , что соответствует почти полному  $s$ -характеру неподеленной пары электронов фосфора, и следовательно, отсутствию способности к  $p$ - $\pi$ -сопряжению. Поэтому исследование свойств таких соединений представляет большой интерес для проблемы сопряжения.

Химические свойства цианидов  $\text{R}_3\text{P}$  почти не изучены. Михаэлис<sup>225</sup> указывал, что арилдицианфосфины жадно присоединяют  $\text{Cl}$ . Дифенилдицианфосфин присоединяет  $\text{S}$  при взаимодействии с  $\text{PSCl}_3$ <sup>226</sup>. Трицианфосфин образует комплексные соединения<sup>227</sup> с гидридом алюминия,

а также с хлористым и бромистым алюминием. Эти реакции указывают на сохранение активности неподеленной пары электронов, несмотря на сильное индукционное влияние циангрупп.

Как уже упоминалось, дипольный момент дифенилдицианфосфина не отличается от вычисленного по аддитивной схеме<sup>136</sup>, что свидетельствует об отсутствии или малой роли  $p$ - $\pi$ -сопряжения в молекуле. С этим согласуются и данные по колебательным спектрам трицианфосфина. Для цианидов различных элементов была построена корреляция<sup>228</sup>  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  от электроотрицательности элемента. Цианиды элементов с неподеленными парами электронов (F, Cl, Br, I, S) дают одну линейную зависимость.

ТАБЛИЦА 18

 Изменение  $\nu_{C\equiv N}$  в молекулах  $XC\equiv N$  (конденсированная фаза или раствор)

X	$\nu_{C\equiv N}$ , $cm^{-1}$	Ссылки на литературу	X	$\nu_{C\equiv N}$ , $cm^{-1}$	Ссылки на литературу
$CH_3$	2254	229	$SiH_3$	2212 (газ)	233
$N(CH_3)_2$	2212	230	$P(C_6H_5)_2$	2172	136
			$P(CN)_2$	2204	228
$OC_2H_5$	2245	231	$SC_2H_5$	2155	234
F	2230 (газ)	232	Cl	2215	235

Другую прямую образуют элементы, не способные к  $p$ - $\pi$ -сопряжению (C, Hg, Si, K). Интересно, что фосфор попал во вторую группу элементов, тогда как сера в первую. Авторы подчеркивают этот удивительный, по их мнению, факт.

Снижение  $\nu_{C\equiv N}$  в цианидах  $R^{III}$  по сравнению с цианистым алкилами вызвано, по-видимому, не сопряжением, а пониженной электроотрицательностью Р. Закономерности изменения  $\nu_{C\equiv N}$  в системах  $X-C\equiv N$ , где X — элементы II и III периодов, аналогичны изложенным выше для карбонильных соединений  $CH_3COX$  (см. рис. 7 и табл. 18).

### 3. Фосфолы

Непосредственное отношение к вопросам  $p$ - $\pi$ -сопряжения имеет проблема ароматичности пятичленных фосфорсодержащих гетероциклов, так называемых фосфолов, являющихся фосфорными аналогами пиррола, фурана и тиофена. В начале 60-х годов был синтезирован ряд полифенильных производных фосфолов<sup>236–242</sup>. Недавно получены простейшие представители этого класса соединений — 1-фенилфосфол<sup>243</sup> и 1-метилфосфол<sup>244, 245</sup>. Исследование этих соединений<sup>238–241, 245–247</sup> показало, что, в противоположность ароматическим гетероциклам, они сочетают в себе свойства диенов и насыщенных соединений гетероатома, то есть фосфинов. Фосфолы вступают во все реакции, характерные для соединений  $R^{III}$ : они окисляются, присоединяют S, дают четвертичные фосфониевые соли, комплексные соединения. С другой стороны, пентафенилфосфол, например, как диен, образует аддукт с малеиновым ангидридом<sup>238, 239</sup>. Тетрафенилтиофен и тетрафенилфуран не дают аналогичных аддуктов даже в жестких условиях. Пентафенилфосфол с карбонилами железа образует комплексные соединения как по фосфору, так и по диеновой системе<sup>238, 239</sup>. 1,2,5-Трифенилфосфол с эфиром ацетилендикарбоновой кислоты также дает два типа аддуктов — как диен и как фосфин с образованием фосфоранов<sup>248</sup>.

Некоторые указания на ароматичность были получены при исследовании простейших фосфолов. Так, Меркл и Поттхаст указывают<sup>243</sup>, что 1-фенилфосфол не димеризуется при 20° в отличие от его оксида, сравнительно трудно окисляется и присоединяет серу с образованием димерных окиси и сульфида. Спектр ЯМР1-фенилфосфола схож со спектром 1-фенилпиррола. Куин, Брисон и Мореленд<sup>244, 245</sup> перечисляют ряд свойств, которые, по их мнению, указывают на существенную степень делокализации неподеленной пары электронов 1-метилфосфола: стабильность фосфола выше по сравнению со стабильностью диена; сигналы кольцевых протонов в спектре ЯМР сдвинуты в слабое поле, что свидетельствует о существовании кольцевого тока, то же относится к сигналам протонов метильной группы; спектр ЯМР  $^{31}P$  указывает на пониженную электронную плотность на атоме Р по сравнению с дивинилалкилфосфи-

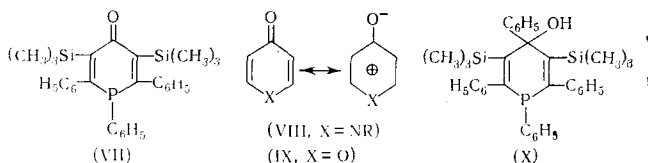
ном; УФ-спектр подобен УФ-спектру 1-метилпиррола; фрагментация под электронным ударом аналогична таковой производных пиррола и тиофена; основность (0,5) примерно на пять порядков ниже ожидаемой основности метилдивинилфосфина; отсутствие реакций с сероуглеродом и хлористым никелем. С другой стороны, 1-метилфосфол легко окисляется и образует фосфониевую соль с иодистым метилом, что говорит о сохранении активности неподеленной пары фосфора. Таким образом, имеющиеся данные не дают возможности сделать окончательного вывода о наличии или отсутствии ароматичности в фосфолах. Однако, если фосфолы и обладают ароматичностью, то степень ее незначительна, и она не оказывает существенного влияния на свойства этих гетероциклов.

Отметим, что в пользу ароматичности фосфолов свидетельствуют термохимические и расчетные квантово-химические данные. Согласно этим результатам, достаточно подробно изложенным в книге Хадсона<sup>41</sup>, фосфолы должны обладать даже большей ароматичностью, нежели пирролы, что, естественно, настораживает\*.

Данные по геометрии фосфолов отсутствуют. Ранее мы указывали<sup>12</sup>, что валентные углы при гетероатомах в пирроле, фуране и тиофене примерно равны валентным углам в гидридах тех же элементов. Если эта закономерность имеет место и для фосфора, то валентные углы при атоме фосфора в фосфолах должны лишь незначительно отличаться от валентных углов фосфористого водорода, то есть во всяком случае не должны превышать 100°. Преимущественный s-характер, которым будет обладать неподеленная пара в этом случае, хорошо согласуется с отсутствием выраженной ароматичности у фосфолов.

#### 4. Фосфациклогексадиены

Меркл и Олбрих<sup>249</sup> синтезировали недавно 1,2,6-трифенил-3,5-триметилсиллфосфациклогексадиен-2,5-он-4 (VII), фосфорный аналог  $\gamma$ -пиридола (VIII) и  $\gamma$ -пирона (IX), которые, как известно, обладают некоторым ароматическим характером за счет делокализации неподеленной пары гетероатома X по кольцу:



Фосфациклогексадиенон (VII) не обладает характерной для пиринов и пиридонов амбидентной реакционной способностью. Так, алкилирование и протонирование идет по фосфору, а не по кислороду. Соединение (VII) вступает в реакции, характерные для  $\text{P}^{\text{III}}$  и кетонов. Карбинол (X), полученный при действии фениллития, не дает с хлорной кислотой соответствующего аналога пирилевой соли. Все эти свойства указывают на отсутствие заметной делокализации неподеленной пары фосфора фосфациклогексадиенона, хотя авторы и считают, что участие биполярной структуры полностью исключить, по-видимому, не следует.

Мы не касаемся здесь вопроса о фосфабензолах, так как неподеленная пара фосфора не входит в сопряженную систему кольца.

\* При расчете предполагалась плоская структура цикла.

## V. СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА В ОПТИЧЕСКИ ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ

### А. Ультрафиолетовые спектры фосфинов

Если рассмотреть УФ-спектры простейших хромоформных систем с неподеленными парами электронов, типа  $\text{CH}_3\text{X}$ , где X — заместитель, содержащий элементы V—VII групп II и III периодов, то можно обнаружить, что положение длинноволновой полосы поглощения находится в обратной зависимости от электроотрицательности центрального атома заместителя X: с ростом электроотрицательности центрального атома наблюдается сдвиг длинноволновой полосы поглощения в сторону корот-

ТАБЛИЦА 19

Длинноволновые полосы поглощения хромоформных систем с неподеленными  
парами электронов

Вещество	$\lambda_{\text{макс}}, \text{Å}$	Раствори- тель	Ссылки на литературу	Вещество	$\lambda_{\text{макс}}, \text{Å}$	Раствори- тель	Ссылки на литературу
$\text{NH}_3$	1942	Газ	250	$\text{PH}_3$	1910	Газ	253
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	2150	То же	250	$\text{CH}_3\text{PH}_2$	2010	То же	253
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	2200	»	250	$(\text{CH}_3)_2\text{PH}$	1890	»	253
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	2273	»	250	$(\text{CH}_3)_3\text{P}$	2010	»	253
$(\text{CH}_3)_3\text{O}$	1840	»	251	$(\text{CH}_3)_3\text{S}$	2100	Спирт	254
$\text{CH}_3\text{F}$	1325	»	252	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$	2222	Газ	255
				$\text{CH}_3\text{Cl}$	1690	Газ	256

ких волн (см. табл. 19). Соответственно увеличивается и энергия возбуждения, которую связывают или с  $n \rightarrow \sigma^*$ -переходами, или, в некоторых случаях, с ридберговскими переходами электрона неподеленной пары<sup>257–259</sup>. В пределах второго периода существует приблизительно линейная зависимость между положением полосы поглощения и электроотрицательностью центрального атома (см. I и II на рис. 8, а). При переходе от элементов второго периода к элементам третьего в VI и VII группах наблюдается смещение полос поглощения в сторону длинных волн (см. I и II на рис. 8, б) в соответствии с уменьшением электроотрицательности элементов. Однако в группе V имеет место обратное явление — фосфины поглощают в более коротковолновой области по сравнению с аминами, что приводит к нарушению линейности. Фосфор является, таким образом, исключением из общей закономерности. Можно предполагать, что это голубое смещение, то есть увеличение энергии длинноволнового перехода в случае фосфинов, связано преимущественно с нижним, а не с возбужденным энергетическим уровнем неподеленной пары, то есть с повышенным s-характером ее орбитали.

Если бы фосфор удовлетворял указанной зависимости, то в соответствии с его электроотрицательностью (2,1 по Полингу) длинноволновый переход триметилфосфина должен был бы находиться в области 240—260 мк вместо наблюдаемых ~200 мк. Энергетическая разница между переходами<sup>102</sup> 200 и 250 мк составляет примерно 28 ккал/моль. В табл. 19 приведены УФ-спектры других фосфинов и для сравнения данные для соответствующих аминов. Во всех случаях длинноволновые переходы фосфинов сдвинуты в сторону коротких волн по сравнению с аминами, что, по-видимому, можно рассматривать как подтверждение заключения о повышенном s-характере неподеленной пары фосфора.

Аналогичные, хотя и менее четко выраженные, изменения положения длинноволновой полосы поглощения наблюдаются и в случае монофос-

нильных производных<sup>260–262</sup> (см. рис. 8а, б). Длинноволновый переход в данном случае имеет уже иную природу, однако присоединенный элемент с неподеленной парой оказывает существенное влияние на характер спектра. Максимум длинноволновой полосы поглощения сдвигается в сторону коротких волн при переходе от N к O и F, то есть при увеличении электроотрицательности и уменьшении  $\pi$ -донорной способности эле-

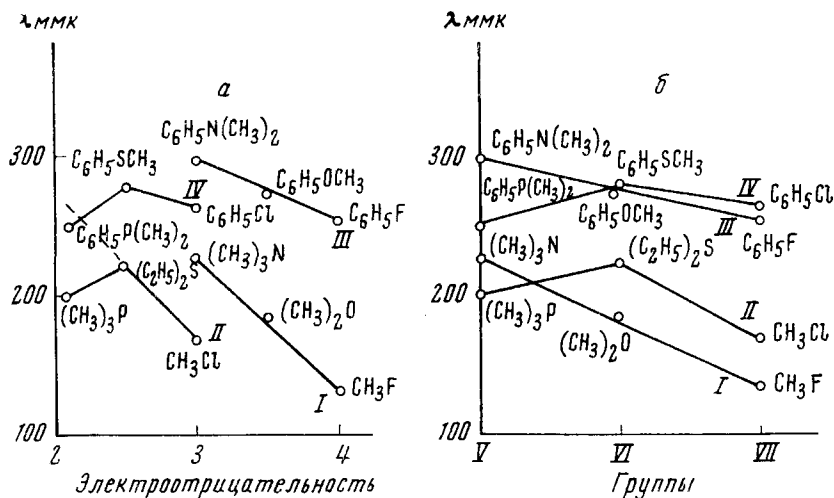


Рис. 8. Изменение положения максимумов длинноволновых полос поглощения в молекулах типа  $\text{CH}_3\text{X}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$  (X—заместители с неподеленными парами электронов, содержащие элементы V—VII групп II и III периодов) в зависимости от электроотрицательности по Полингу центрального атома группы X (а) и от положения центрального атома в периодической системе (б)

мента. Небольшой bathochromный сдвиг наблюдается при переходе от I к Cl и от O к S. Эта закономерность нарушается опять-таки в случае P (см. рис. 8а, б и табл. 20). Согласно общей тенденции соединения фосфора должны были бы характеризоваться самым длинноволновым поглощением. В действительности же диметилфенилфосфин поглощает в более коротковолновой области, чем аналогичные соединения N, S и, по данным Баудена и Брауде<sup>261</sup>, даже F, несмотря на более низкую электроотрицательность P по сравнению с электроотрицательностями этих элементов. Эта аномалия в спектре указывает на существенное отличие в строении валентной оболочки P в фосфинах и, возможно, на иной тип электронного перехода. Можно полагать, что она также обусловлена повышенным s-характером неподеленной пары P.

ТАБЛИЦА 20

Длинноволновые полосы поглощения монофенильных соединений некоторых элементов II и III периодов (спирт)

Вещество	$\lambda_{\text{макс.}}$ мμк	Ссылки на литературу	Вещество	$\lambda_{\text{макс.}}$ мμк	Ссылки на литературу
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	309	260	$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{CH}_3)_2$	266,0	260
	298	261		251,0	261
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$	273	260	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_3$	279,0	261
$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	254	261	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	263,5	260



Интересно отметить, что в тех случаях, когда трехвалентный двухкоординационный фосфор входит в сопряженную систему, подобных аномалий в спектрах не наблюдается и соединения Р поглощают в более длинноволновой области, чем аналогичные соединения N. Так, синтезированные Димротом и Гоффманном<sup>263</sup> фосфаметинцианины более глубоко окрашены, чем соответствующие азаметин- и метинцианины (см. табл. 21). Аналогичные соединения As поглощают в еще более длинноволновой области<sup>264</sup>. Наблюдается даже приблизительная линейная зависимость между положением максимума длинноволновой полосы поглощения и электроотрицательностью центрального атома (см. рис. 9). Батохромный сдвиг длинноволнового максимума поглощения по сравнению с соответствующими углеродными и азотистыми аналогами имеет место и в случае других соединений двухкоординационного фосфора — дибензофосфоре<sup>265</sup> и 2, 4, 6-трифенилфосфабензоле<sup>269, 267</sup>. Глубоко окрашены и арилфосфид-анионы<sup>41</sup>, электронные аналоги арилсульфидов и арилмеркаптанов. Появление на фосфоре второй неподеленной пары, имеющей значительно более высокий *p*-характер, чем первая, приводит к сдвигу полосы поглощения в сторону длинных волн в соответствии с электроотрицательностью фосфора.

Первые данные по УФ-спектрам ароматических фосфинов были получены в начале 50-х годов. Сейчас уже накоплен значительный материал, однако до сих пор природа наблюдаемых электронных переходов не вполне ясна.

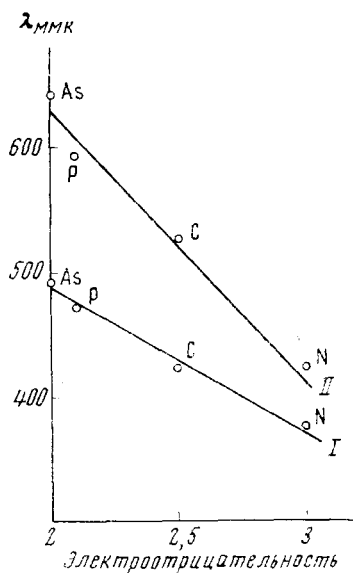
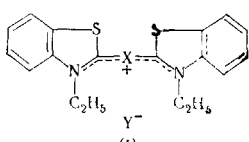
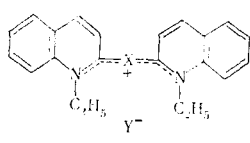


Рис. 9. Изменение максимумов длинноволновых полос поглощения цианиновых красителей типа I и II (см. табл. 21) в зависимости от электроотрицательности по Полингу центрального атома.

ТАБЛИЦА 21

УФ-спектры цианиновых красителей

Формула	X	Y	$\lambda_{\text{макс.}}, \text{ мкм}$	Ссылки на литературу
 (I)	N	BF <sub>4</sub>	376 (CH <sub>3</sub> OH)	263
	CH	I	423 (CH <sub>3</sub> OH)	263
	P	BF <sub>4</sub>	472 (CH <sub>3</sub> OH)	263
	As	BF <sub>4</sub>	478 (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl)	264
			491 (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl)	264
 (II)	N	I	424	268
	CH	I	525	269
	P	ClO <sub>4</sub>	5 4 (CH <sub>3</sub> OH)	263
	As	BF <sub>4</sub>	642 (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl)	264

Введение  $P^{III}$  в бензольное кольцо приводит к резкому возрастанию интенсивности поглощения в области 250—260 мкм, которое превышает обычное увеличение интенсивности при нарушении симметрии бензольного кольца, а также некоторому батохромному сдвигу  $K$ -полосы бензола. Впервые это показали Бауден и Брауде<sup>261</sup> на примере диметилфенилфосфина и затем другие авторы<sup>134, 135, 260, 270—276</sup> на иных ароматических фосфинах. Увеличение числа фенильных групп у атома фосфора сравнительно мало изменяет положение полосы поглощения, но приводит к значительному повышению ее интенсивности, которая возрастает непропорционально числу фенильных колец<sup>260, 271</sup>. Этот эффект особенно ярко проявляется у ароматических аминов. На интенсивность полосы оказывают влияние пространственные факторы. Так, введение в орто-положение 1-фенил-1-фосфациклопентана метильной группы уменьшает интенсивность длинноволновой полосы<sup>270</sup>, хотя и не столь резко, как в случае диметиланилина<sup>279</sup>. Интенсивное поглощение в области 250—260 мкм связано с неподеленной парой электронов  $P^{III}$ , так как при окислении или образовании фосфониевых солей эта полоса исчезает. В соединениях  $PV$  в той же области наблюдается малоинтенсивная полоса с тонкой колебательной структурой. Отметим также, что в случае производных  $PV$  отсутствует эффект прогрессивного возрастания интенсивности при введении фенильных колец к атому  $P$  и соблюдается правило аддитивности<sup>271, 272</sup>.

Совокупность всех этих факторов некоторые авторы рассматривали как свидетельство существования  $p$ - $\pi$ -сопряжения в ароматических фосфинах в основном состоянии. Так, Жаффе<sup>271, 272</sup> считал, что УФ-спектры трифенильных производных элементов пятой группы в трехвалентном состоянии указывают на существование сильного сопряжения между фенильными кольцами\*. Той же точки зрения придерживались и Рао с сотр.<sup>274, 275</sup>, которые отнесли полосу 260 мкм трифенилфосфина сначала к  $n \rightarrow \pi^*$ , а затем к  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу, то есть к измененной полосе  $B$  бензола и рассматривали ее как аналог длинноволнового поглощения трифениламина (297 мкм). Подобное отнесение делают Шиндльбауер с соавторами<sup>276, 277</sup>, обсуждая спектры более сложных ароматических фосфинов. Шименц<sup>278</sup> считает, что главные полосы фенил-ди-(цианэтил)фосфина и дифенилцианэтилфосфина подобны длинноволновому переходу диметиланилина, хотя в случае трифенилфосфина он воздерживается от определенного отнесения длинноволнового поглощения.

Каллен и Хохштрассер<sup>280, 281</sup> указали, что трифениламин является единственным представителем трифенильных производных элементов  $V$  группы, фенильные кольца которого сопряжены. Спектры остальных соединений ряда существенно отличаются от спектра трифениламина. Эти авторы путем математического анализа спектральных кривых арил-арсинов выделили два длинноволновых максимума, один из которых на основании влияния растворителей и заместителей на его положение они отнесли к  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу электронов замещенного бензольного кольца, а другой (основная, интенсивная полоса поглощения) — к  $n \rightarrow \pi^*$ -переходу. Эта работа оказала влияние и на интерпретацию УФ-спектров арилфосфинов.

Шоу с соавторами<sup>155</sup> провели аналогичный анализ УФ-спектров арилфосфинов с различным числом фенильных групп при фосфоре (см. табл. 22). Основную интенсивную полосу с максимумом в области 250—260 мкм они отнесли к  $n \rightarrow \pi^*$ -переходу электрона неподеленной пары на

\* Впоследствии Жаффе, по-видимому, отказался от этой трактовки<sup>273</sup>, указывая, что поглощение трифенилфосфина в области 260 мкм нельзя определенно отнести ни к  $B$ -, ни к  $K$ -полосе.

ТАБЛИЦА 22

УФ-спектры арилфосфинов<sup>155</sup>

Формула	$n \rightarrow \pi^*$ -переход		$\pi \rightarrow \pi^*$ -переход	
	$\lambda_{\text{макс}}, \text{ мкм}$	$\epsilon$	$\lambda_{\text{макс}}, \text{ мкм}$	$\epsilon$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	252,6	3300	273,2	140
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_2\text{H}_5$	251,3	8090	277,8	950
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	261,4	11000	281,7	1250

несвязывающую орбиталь фенильного кольца. Малонитенсивные полосы с максимумами в области 270—280 мкм отнесены к  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам электронов замещенного бензольного кольца. По положению и интенсивности эти полосы фосфинов мало отличаются от длинноволновых полос монозамещенных бензолов, например, толуола<sup>282</sup>: 269,5 мкм (2,4), 262 мкм (2,45), 255 мкм (2,3), 249 мкм (2,15). Такая трактовка равносильна признанию отсутствия (или незначительности)  $p$ - $\pi$ -сопряжения в основном состоянии и существования делокализации неподеленной пары электронов в оптически возбужденном. Вопрос о наличии или отсутствии слабого  $p$ - $\pi$ -сопряжения в основном состоянии остается открытым. Шоу с соавторами считают такое слабое сопряжение возможным в случае трифенилфосфина, основываясь на длинноволновом смещении полосы  $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода. В этом отношении интересны недавно опубликованные спектры моно-, ди- и трифенилфосфинов в газовой фазе<sup>283</sup>. В случае трифенилфосфина спектральная кривая имеет плечо в области 300—310 мкм.

Аналогичную интерпретацию дают Степанов, Боканов и Королев<sup>184, 185</sup> при рассмотрении УФ-спектров замещенных диэтилариалфосфинов. На основании влияния заместителей в ароматическом ядре и при атоме фосфора на положение максимума поглощения они приходят к заключению, что интенсивная длинноволновая полоса фосфинов является  $R$ -полосой ( $n \rightarrow \pi^*$ -переход), а  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход в большинстве случаев маскируется этим интенсивным поглощением.

Трактовка длинноволновой полосы как  $n \rightarrow \pi^*$ -перехода согласуется с повышенным  $s$ -характером неподеленной пары фосфора и, следовательно, с отсутствием или незначительностью  $p$ - $\pi$ -сопряжения в основном состоянии, с физическими и химическими свойствами ароматических фосфинов и объясняет «фосфорную» аномалию в приведенных выше спектральных закономерностях.

Отнесение к  $n \rightarrow \pi^*$ -переходу было сделано<sup>284</sup> и для длинноволновой полосы винилфосфинов в области 230—240 мкм и полосы 260—270 мкм для *транс*-дифосфиноэтиленов. Наблюдавшееся ранее<sup>147</sup> поглощение в области 180 мкм относится, по-видимому, к невозмущенной полосе  $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода, которая обычно батохромно смещена в случае виниламинов и винилсульфидов.

Отметим, однако, что сделанные отнесения носят пока чисто качественный характер и не подтверждены расчетами.

### Б. Молекулярные рефракции ароматических соединений трехвалентного фосфора

Не затрагивая проблемы молекулярных рефракций фосфорорганических соединений в целом, которую детально рассмотрел в последнее время Толкмит<sup>285</sup> и, отчасти, другие авторы, мы коснемся здесь лишь частного вопроса — экзальтаций молекулярных рефракций ( $\Delta MR_D$ ) арома-

ТАБЛИЦА 23

Экзальтации молекулярных рефракций некоторых моно- и дифенильных соединений трехвалентного фосфора  $C_6H_5PX_2$  и  $(C_6H_5)_2PX$

X	$C_6H_5PX_2$	Ссылки на литературу	$(C_6H_5)_2PX$	Ссылки на литературу
H	0,48 <sup>a</sup>		1,07 <sup>b</sup>	
Cl	0,50	296, 297	1,27 <sup>b</sup>	
CH <sub>3</sub>	0,77	14	1,26	14
OR	1,20	298	1,83 <sup>г</sup>	291
N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1,37 <sup>d</sup>		2,08	291

<sup>a</sup> Данные авторов обзора:  $C_6H_5CH_2$  — т. кип.  $50-51^\circ/18$  мм,  $n_D^{20}$  1,5812,  $d_4^{20}$  0,9944;  $MR_D$ : найдено 36,86 вычислено 36,38.  $AR_D$  (8,97) вычислена по  $MR_D$  первичных фосфинов с нормальными алкильными радикалами. Константы заимствованы из обзора Мейера<sup>295</sup>.

<sup>b</sup> Данные авторов обзора:  $(C_6H_5)_2PH$  — т. кип.  $120-121^\circ/4$  мм,  $n_D^{20}$  1,6293,  $d_4^{20}$  1,0744;  $MR_D$ : найдено 61,55; вычислено 60,48.  $AR_D$  (8,97) вычислена по  $MR_D$  вторичных фосфинов с нормальными алкильными радикалами. Константы заимствованы из обзора Мейера<sup>295</sup>.

<sup>в</sup> Данные авторов обзора:  $(C_6H_5)_2PCl$  — т. кип.  $141-142^\circ/5$  мм,  $n_D^{20}$  1,6367;  $d_4^{20}$  1,1904,  $MR_D$ : найдено 66,46; вычислено 65,19.

<sup>г</sup> Вычислено по  $MR_D$  только  $(C_6H_5)_2POR$ .

<sup>d</sup> Данные авторов обзора:  $C_6H_5P[N(C_2H_5)_2]_2$  — т. кип.  $121-122^\circ/4$  мм,  $n_D^{20}$  1,5344,  $d_4^{20}$  0,9731.  $MR_D$ : найдено 80,67, вычислено 79,30.

тических соединений  $R^{III}$ . В последние годы рассмотрение молекулярных рефракций ароматических соединений  $R^{III}$  провели Харрасова и Камай<sup>290-294</sup>.

Замена алкильного радикала при атоме Р на фенильный всегда сопровождается появлением экзальтации молекулярной рефракции, что рассматривается как свидетельство сопряжения неподеленной пары электронов Р с  $\pi$ -системой бензольного кольца. Величина  $\Delta MR_D$  не является постоянной и зависит от заместителей при атоме Р, заместителей в бензольном ядре и их положения.

Значения  $\Delta MR_D$  простейших моно- и дифенильных соединений  $R^{III}$  приведены в табл. 23. При ее составлении в большинстве случаев использованы данные авторов обзора. Поэтому приведенные  $\Delta MR_D$  являются лишь иллюстративным материалом, а не инкрементами к атомным рефракциям фосфора. Наименьшие экзальтации наблюдаются в случае первичных и вторичных фосфинов и хлорфосфинов. При введении к атому фосфора алкильных, алкокси- и диалкиламино-групп  $\Delta MR_D$  постепенно возрастают, причем в случае двух последних групп они существенно отличаются от  $\Delta MR_D$  хлорфосфинов\*. Введение второй фенильной группы увеличивает экзальтации на 0,5—0,7  $см^3$ . Для трифенилфосфина<sup>299</sup>  $\Delta MR_D = 2,65$   $см^3$ .

Экзальтации дизамещенных ароматических соединений (табл. 24) зависят от характера заместителей и их положения в бензольном кольце. Для мета-изомеров  $\Delta MR_D$  лишь незначительно отличаются от суммы  $\Delta MR_D$  соответствующих моно-замещенных соединений, тогда как для пара-изомеров они существенно выше этой суммы. Иными словами,  $\Delta MR_D$  возрастают при увеличении цепи сопряжения. Указанная зависи-

\* Харрасова и Камай указывают<sup>291</sup>, что замена Cl на алкокси-группу в ароматических соединениях  $R^{III}$  не меняет его атомной рефракции.

ТАБЛИЦА 24

 Экзальтации молекулярных рефракций пара- и мета-замещенных монофенильных соединений R<sup>III</sup>

Соединение $\text{XC}_6\text{H}_4\text{Y}$	$\Delta MR_D$ P- $\text{XC}_6\text{H}_4\text{Y}$	Ссылки на литературу	$\Delta MR_D$ m- $\text{XC}_6\text{H}_4\text{Y}$	Ссылки на литературу
$\text{ClC}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$	1,10	300	0,67	301
$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9-n)_2$	1,48	300	1,20	301
$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	1,56	300	1,31	301
$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	1,98	300	1,59	301
$\text{NCC}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$	1,94	9	1,26	10
$\text{NCC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9-n)_2$	2,94	148	1,98	148
$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{CH}_3)_2$	1,24	303	0,94	303
$\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	2,94	304	—	—
Соединение $\text{XC}_6\text{H}_4\text{Y}$	$\Delta MR_D$ $\text{XC}_6\text{H}_5$	Ссылки на литературу	$\Delta MR_D$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{Y}$	$\Delta MR_D \text{XC}_6\text{H}_5 +$ $+\Delta MR_D \text{C}_6\text{H}_4\text{Y}$
$\text{ClC}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$	0,03	302	0,50	0,53
$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9-n)_2$	0,03	302	0,85*	0,88
$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	0,03	302	1,20	1,23
$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	0,03	302	1,37	1,40
$\text{NCC}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$	0,83	302	0,50	1,33
$\text{NCC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9-n)_2$	0,83	302	0,85*	1,68
$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{CH}_3)_2$	0,31	1	0,77	1,08
$\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	1,16	1	1,20	2,36

\* Данные авторов обзора:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9-n)_2$  — т. кип.  $112-113^\circ/4$  мм,  $n_D^{20}$  1,5245,  $d_4^{20}$  0,9159,  $MR_D$ : найдено 71,34; вычислено 73,49

мость  $\Delta MR_D$  от строения существенно затрудняет создание аддитивной схемы расчета молекулярных рефракций ароматических соединений R<sup>III</sup>.

Недавно Зайцев<sup>305</sup> предложил корреляционные уравнения для расчета  $\Delta MR_D$  дизамещенных бензолов. С накоплением экспериментальных данных эта схема, возможно, может быть использована и для фосфорорганических соединений.

По абсолютной величине рассматриваемые экзальтации довольно велики и сравнимы с таковыми для ароматических аминов. Однако для сопоставления экзальтаций соединений P и N, по-видимому, разумнее использовать не абсолютную величину  $\Delta MR_D$ , а отношение  $\Delta MR_D$  к соответствующей атомной рефракции, что дает возможность учитывать различную поляризуемость элементов. Это отношение, которое можно было бы назвать относительной экзальтацией, аналогично удельной рефракции Ауверса и Эйзенлора<sup>306</sup>, но более удобно для сравнения аналогичных соединений различных элементов. В случае ароматических фосфинов относительные экзальтации примерно в три раза меньше, чем для ароматических аминов. Таким образом, по нарушению аддитивности молекулярных рефракций соединения R<sup>III</sup>, казалось бы, можно рассматривать как типичные сопряженные системы, хотя и уступающие несколько в этом отношении ароматическим аминам. Возникает вопрос, насколько надежным критерием наличия сопряжения является экзальтация молекулярной рефракции.

Согласно Волькенштейну<sup>307</sup>, «физический смысл имеет статическая экзальтация — экстраполированная к бесконечно длинным волнам, к нулевым частотам». Тогда нарушение аддитивности молекулярных рефракций должно свидетельствовать о сопряжении в основном состоянии молекулы. При уменьшении длины волны облучающего света экзальтация

будет возрастать по мере приближения частоты облучения к частоте собственного поглощения вещества. Так, например, по данным Васильева (см.<sup>308</sup>) *p*-нитроанилин при бесконечно длинных волнах имеет экзальтацию  $2,7 \text{ см}^3$ , что указывает на сопряжение в основном состоянии. Экзальтация при  $4358 \text{ \AA}$  достигает  $14,85 \text{ см}^3$ . Повышение экзальтации связано уже с поглощением энергии, переводом части молекул в оптически возбужденное состояние, где не должно соблюдаться правило аддитивности молекулярных рефракций, найденных по инкрементам для основного состояния. Некоторые экзальтации обусловлены именно этим эффектом и не связаны с сопряжением в основном состоянии. Данные по дисперсии экзальтаций молекулярных рефракций для арилфосфинов отсутствуют. Не исключено, что в данном случае экзальтации связаны с собственным поглощением вещества, а при экстраполяции к бесконечно длинным волнам будет наблюдаться аддитивность молекулярных рефракций. Косвенным подтверждением этого является практическое отсутствие экзальтаций у винильных соединений  $\text{R}^{\text{III}}$ <sup>147</sup>, полосы собственного поглощения которых сдвинуты в более коротковолновую область<sup>284</sup>. Недавно Зайцев<sup>309</sup> показал существование приблизительной корреляции между  $\Delta MR_D$  и электронными спектрами поглощения монозамещенных бензолов.

Таким образом, наличие экзальтаций в молекулярных рефракциях ароматических фосфинов еще ничего не говорит о сопряжении в основном состоянии этих молекул. Не следует забывать также и о  $p\pi-d\pi$ -сопряжении как возможной причине экзальтации в некоторых случаях.

\* \* \*

Рассмотренные свойства соединений  $\text{R}^{\text{III}}$  как физические, так и химические, объясняются гипотезой о повышенном *s*-характере неподеленной пары Р и являются в известной мере ее подтверждением. Отметим, что характер гибридизации неподеленной пары при обсуждении *p*- $\pi$ -сопряжения довольно редко принимается во внимание\*, даже в некоторых квантово-химических работах<sup>283, 312</sup>. Обычно предполагается, что любая неподеленная пара способна к *p*- $\pi$ -сопряжению в той или иной степени, зависящей от положения элемента в периодической системе. Большое внимание уделяется зависимости сопряжения от стерических факторов (различные виды некопланарности осей *p*-орбиталей), а влияние изменения валентных углов и, вместе с тем, гибридизации неподеленной пары учитывается редко, хотя известно, что *s*-орбиталь не образует связи с *p<sub>z</sub>*-орбиталью<sup>45</sup>. Химия  $\text{R}^{\text{III}}$ , как нам кажется, показала, что гибридизация неподеленной пары является существенным фактором, влияющим на *p*- $\pi$ -сопряжение и связанные с ним свойства. По-видимому, геометрия молекулы всегда оказывает влияние на сопряжение не только из-за изменения взаимного расположения перекрывающихся орбиталей, но и через изменение самого характера орбиталей, и предложенная гипотеза, по-видимому, является более общей, имеющей значение не только для химии фосфора.

Естественно возникает вопрос, можно ли на основе этих представлений предвидеть случаи в химии других элементов, когда неподеленная пара атома в силу ее повышенного *s*-характера теряет способность к *p*- $\pi$ -сопряжению. Необходимыми условиями для обнаружения этого эффекта является наличие только одной неподеленной пары и близость валентных углов при гетероатоме к  $90^\circ$ . Опираясь на данные по валентным

\* Эти вопросы затронуты частично в монографиях<sup>102, 310</sup> и некоторых работах<sup>75, 311</sup>.

углам в гидридах различных элементов (см. стр. 181, табл. 1), можно отметить, в каких случаях следует ожидать у неподеленной пары атома отсутствия способности к  $p$ - $\pi$ -сопряжению.

Резкое уменьшение валентных углов наблюдается при переходе от элементов II к элементам III периода в пределах V и VI групп. Как было показано выше, в V группе это изменение углов сопровождается изменением ориентирующего влияния. Так как валентные углы в гидридах As и Sb монотонно уменьшаются, приближаясь к  $90^\circ$ , можно полагать, что неподеленные пары этих элементов будут также лишены способности к  $p$ - $\pi$ -сопряжению. В VI группе переход от II периода к III из-за наличия двух неподеленных пар не будет сопровождаться изменением типа ориентирующего влияния центрального атома. Однако в случае трехкоординационного состояния элементов VI группы, например, в ониевых соединениях, картина изменения ориентирующего влияния должна быть той же, что и в V группе. Аналогичного изменения ориентации можно ожидать и в случае трехкоординационного состояния элементов IV группы, то есть в случае их анионов, причем анионы Si и его аналогов должны резко отличаться по электронному влиянию от карбанионов.

Экспериментальные данные по некоторым свойствам (тип ориентирующего влияния центрального атома, основность и конфигурационная способность)  $\pi$ -систем, содержащих элементы IV—VI групп в трехкоординационном состоянии были недавно рассмотрены нами<sup>313</sup>. Они согласуются со сделанными предположениями. Здесь мы упомянем лишь работы, относящиеся к вопросам ориентации, и некоторые другие не затронутые ранее.

Авторы обзора совместно с Лобановым, Камаем и Чадаевой<sup>314</sup> показали, что мышьяк, ближайший аналог фосфора по группе, подобен последнему по электронному влиянию, и его неподеленная пара также не обладает способностью к  $p$ - $\pi$ -сопряжению. Об этом же свидетельствуют и данные Костяновского с сотр.<sup>315</sup>

Интересно, что обнаруженная Несмеяновым с сотр.<sup>316</sup> необычная для ониевых соединений 100%-ная пара-ориентация нитрования соли трифениллоксония логически вытекает из предложенной гипотезы. Изменение типа ориентации при переходе от оксониевых солей к сульфониевым аналогично обращению ориентации при переходе от азота к фосфору. Соль трифениллоксония является электронным аналогом трифениламина и, по-видимому, обладает аналогичной геометрией молекулы и, следовательно, почти чистой  $p$ -парой\*. Неподеленная пара соли трифенилсульфония, электронного аналога трифенилфосфина, имеет, вероятно, значительный  $s$ -характер, и почти не участвует в  $p$ - $\pi$ -сопряжении. Необходимо, конечно, принимать во внимание и  $d$ -орбитали, которые также способствуют мета-ориентации. Подобная мета-ориентация наблюдается и в случае селенониевых солей<sup>317</sup>.

Некоторый материал для проверки выдвинутых предположений дают пятичленные диеновые гетероциклы.

Циклические системы, содержащие элементы IV группы в виде анионов, не должны обладать ароматичностью за исключением цикlopентадиенид-аниона, как представителя второго периода. То же относится и к элементам V группы, причем исключением в данном случае будет азот. Элементы VI группы, обладающие двумя неподеленными парами, все

\* Мета-ориентация, наблюдаемая при нитровании 2-фенилпиридиевых солей<sup>3</sup>, не противоречит пара-нитрованию соли трифениллоксония, так как в первом случае неподеленная пара расположена, по-видимому, в плоскости ароматического цикла и не сопряжена с фенильным кольцом.

без исключений должны давать ароматические гетероциклы. В трехкоординационном состоянии те же элементы VI группы, за исключением кислорода, не будут образовывать ароматических гетероциклов.

Известные в настоящее время факты не противоречат сделанным предположениям. Мы не будем останавливаться на широко известных примерах ароматических гетероциклов — пирроле, фуране, тиофене, селенофене, цикlopentadiенид-анионе. В соответствии с предположениями, не обладает ароматичностью цикл с  $\text{Si}^{\text{III}}$  — окись тиофена, являющаяся неустойчивым реакционноспособным диеном, хотя она и имеет неподеленную пару электронов<sup>318</sup>. В этом отношении очень интересно изучение оксониевой соли фурана, которая должна быть ароматической. Как уже указывалось, не обладают четко выраженными ароматическими свойствами фосфолы. Можно полагать, однако, что в виде фосфид-анионов фосфолы будут ароматическими системами, аналогами цикlopentadiенид-аниона. Исследование силацикlopentadiенид-аниона, кремниевого аналога цикlopentadiенид-аниона, не дало пока определенного ответа на вопрос о его ароматичности<sup>319</sup>.

С обсуждаемыми вопросами тесно связан и другой круг явлений. Косвенным указанием на геометрию соединений  $\text{Si}^{\text{III}}$  и, следовательно, на характер ориентирующего влияния отрицательно заряженного атома является неспособность Si к образованию двойной связи<sup>320</sup>. Это свидетельствует, как нам кажется, о близости валентных углов в соединениях трехкоординационного кремния к  $90^\circ$ , о преимущественном *s*-характере свободной орбитали Si и, соответственно, об отсутствии *p*- $\pi$ -сопряжения в этих системах (положительно или отрицательно заряженных).

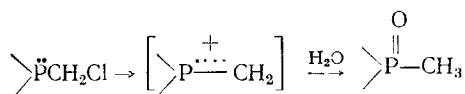
К аналогичным явлениям приводит и принудительное уменьшение валентных углов C и N. Сюда относятся все случаи, связанные с правилом Бредта — невозможностью существования двойных связей или резонансных взаимодействий в голове моста бициклических систем: отсутствие амидного резонанса в хинуклидонах<sup>321</sup> и резкое понижение основности в дегидрохинуклидине и аналогичных соединениях по сравнению с соответствующими насыщенными соединениями<sup>322, 323</sup>, отсутствие резонансной стабилизации в бициклических карбанионах с зарядом в голове моста<sup>324</sup> и т. д. Невозможность  $\pi$ -взаимодействий во всех этих случаях обусловлена не только невыгодностью геометрического расположения соответствующих орбиталей, что обычно подчеркивается, но и повышенным *s*-характером орбитали в голове моста. На близость к  $100^\circ$  среднего валентного угла в голове моста бициклопептановых систем указывал Сим<sup>325</sup>.

Возвращаясь к фосфору, отметим, что представляет большой интерес вопрос о возможности обнаружения *p*- $\pi$ -сопряжения в каких-либо специальных случаях. Нам кажется, что существуют три пути для создания систем с  $\text{P}^{\text{III}}$ , в которых *p*- $\pi$ -сопряжение окажется возможным: 1) оптическое возбуждение молекул; 2) создание катионного центра в  $\alpha$ -положении к  $\text{P}^{\text{III}}$  и 3) «принудительное» изменение валентных углов при атоме P путем введения объемистых заместителей или создания циклических структур.

Анализ УФ-спектров ароматических фосфинов приводит к весьма вероятному выводу, что в оптически возбужденном состоянии может осуществляться *p*- $\pi$ -сопряжение. Для его обнаружения необходимо изучение свойств оптически возбужденных молекул.

Не исключено, что наличие в молекуле сильного электроноакцепторного центра, например карбокатиона, приведет к делокализации неподеленной пары  $\text{P}^{\text{III}}$ . Доводом в пользу этого являются изученные нами ранее реакции три-(хлорметил)фосфина<sup>326</sup>:





Гидролиз и реакция с алкохолями приводят к восстановлению хлорметильной группы и окислению  $\text{P}^{\text{III}}$ , а не к простому замещению. Эта реакция, названная нами «псевдоаллильной перегруппировкой», свидетельствует, по-видимому, о некоторой делокализации неподеленной пары в переходном состоянии.

Третий путь — изменение валентных углов при атоме Р — в настоящее время совсем не изучен, хотя отдельные данные указывают на то, что здесь могут быть получены желаемые результаты. Марк и Ван Везер<sup>327</sup> показали, что неподеленная пара три-(*трет.*-бутил) фосфита имеет повышенную активность, что они объяснили увеличением валентных углов и возрастанием *p*-характера неподеленной пары. В дальнейшем это удалось подтвердить<sup>328</sup> методом ЯМР  $^{31}\text{P}$ . Арбузов и Зороастрова<sup>329</sup>, синтезировавшие ряд циклических фосфитов, отмечали, что 7- и 8-членные хлорфосфиты, в отличие от остальных членов ряда, самовоспламеняются на воздухе. Этот факт не получил никакого объяснения. Если принять во внимание, что, согласно рентгеноструктурным исследованиям<sup>330–335</sup>, валентные углы в 8—12-членных циклах превышают тетраэдрический (в бромгидрате циклонониламина<sup>331</sup>, например, углы  $\text{C—C—C}$  лежат в пределах  $111\text{—}124^\circ$ ), то эта аномалия становится понятной. По-видимому, увеличение валентных углов при фосфоре приводит к повышению *p*-характера неподеленной пары и возрастанию ее активности.

### Дополнения

В процессе подготовки рукописи к набору появились некоторые работы, которые авторы сочли необходимым включить в обзор. Там, где это оказалось возможным, дополнения внесены в основной текст. Кроме того, написаны три новых небольших раздела, которые являются дополнениями к разделам «Основности фосфинов», «Фосфолы» и «Свойства некоторых отдельных типов соединений».

Барьер инверсии 1-изопропил-2-метил-5-фенилфосфола<sup>336</sup>, определенный методом ЯМР, оказался необычно низким:  $\Delta G_{25} = 16$  ккал/моль в отличие от *трет.*-фосфинов, для которых барьер инверсии составляет 29—36 ккал/моль. Снижение барьера авторы объясняют выигрышем энергии за счет делокализации электронов в переходном состоянии инверсии.

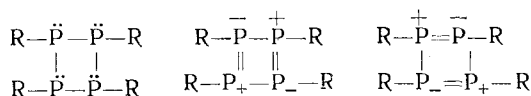
### Сродство фосфористого водорода к протону в газовой фазе

Как известно<sup>41, 174</sup>, фосфористый водород в отличие от аммиака, аминов и фосфинов обладает чрезвычайно низкой основностью в воде ( $pK_a = -8$  или  $-14$ ), что Гиббс<sup>337</sup> объяснил почти полным *s*-характером неподеленной пары фосфора и, соответственно, большой энергией регибридизации от  $p^3$ - до  $sp^3$ -состояния в катионе фосфония. Уэндландт<sup>338</sup> на основании расчетов по циклу Габера—Борна пришел к заключению, несмотря на низкую точность полученных величин, что аммиак и фосфин в газовой фазе мало отличаются по сродству к протону (под сродством к протону подразумевается изменение энтальпии, взятое с обратным знаком, в реакции  $\text{B} + \text{H}^+ = \text{BH}_4^+$ ).

Это привело к возникновению другой точки зрения, согласно которой низкая основность фосфористого водорода в воде является следствием малой энергии сольватации иона фосфония<sup>41, 338, 339</sup>. Впоследствии появились новые оценки значений сродства фосфина к протону<sup>340, 341</sup> (153 и 1194,4 ккал/моль), которые отличались от результатов Уэндланда (209 ккал/моль). По последним данным<sup>342</sup>, полученным при помощи метода ионного циклотронного резонанса, сродство фосфористого водорода к протону составляет  $185 \pm 4$  ккал/моль что на 22 ккал/моль меньше сродства к протону аммиака<sup>343</sup> ( $207 \pm 3$  ккал/моль). Эта величина уже сравнима с различием в основности фосфина и аммиака в воде (23—32 ккал/моль). Отсюда следует, что сольватация, по-видимому, не играет большой роли в различии основности фосфористого водорода и аммиака в воде.

## Сопряжение в соединениях с Р—Р-связью

В литературе<sup>344, 345</sup> обсуждается вопрос о возможном ароматическом характере циклополифосфинов,  $(\text{RP})_n$ ,  $n=4, 5, 6$ , за счет делокализации электронов неподеленных пар атомов Р, изображаемой следующими резонансными структурами:



Это предположение было выдвинуто<sup>346, 347</sup> для объяснения длинноволнового поглощения в УФ-спектрах циклополифосфинов (275—290 мк для алкильных производных), отсутствующего в трет.-фосфинах, а также низкой основности циклополифосфинов<sup>347</sup> ( $pK_a < 1$ ) по сравнению с фосфинами ( $pK_a$  2—10). Для подтверждения указанной трактовки УФ-спектров был сделан квантово-химический расчет<sup>346</sup>.

Аналогичные доводы (УФ-спектры<sup>348, 349</sup>) и дипольные моменты<sup>350</sup>, были приведены в пользу существования частичной двоевязанности в дифосфинах в основном состоянии и некоторых полифосфиновых гетероциклах<sup>351</sup>. Некоторые химические свойства полифосфинов также объяснены<sup>344, 345, 352</sup> сопряжением неподеленной пары фосфора с  $d$ -орбиталями соседнего атома Р.

Валентные углы при атомах Р определены для трифторметилных<sup>353, 354</sup>, фенильных<sup>355, 356</sup> и циклогексильных<sup>357</sup> производных тетра- и пентафосфинов. В большинстве случаев они не превышают  $100^\circ$ . Это означает, что неподеленные пары атомов Р имеют преимущественный  $s$ -характер и их сопряжение с  $d$ -орбиталями Р (образование  $\pi$ -связи) вряд ли может существенно влиять на свойства циклополифосфинов в основном состоянии. Наблюдаемый длинноволновый сдвиг, как нам кажется, может быть обусловлен как  $p_\pi-d_\pi$ -сопряжением в оптически возбужденном состоянии, так и отличиями в свойствах Р—Р— (полифосфины) и С—Р— (трет.-фосфины)  $\sigma$ -связей (различие в электроотрицательностях С и Р, см. раздел «Фосфиды карбоновых кислот»). В пользу последнего фактора свидетельствует, в частности, bathochromный сдвиг в УФ-спектрах дифосфиндисульфидов<sup>349</sup> (по сравнению с триалкилфосфинсульфидами), который нельзя объяснить сопряжением. Низкая основность циклополифосфинов может быть связана с повышенным  $s$ -характером неподеленных пар Р. Против сопряжения в основном состоянии говорит и примерное равенство длин связей Р—Р, не зависящее от валентного состояния Р и характера связанных с ним групп<sup>357</sup>.

Недавно при обсуждении причин низкой нуклеофильности неподеленной пары фосфора в трисилилфосфине было выдвинуто<sup>358</sup> предположение об образовании  $s$ -неподеленной парой Р  $\sigma$ -связи с  $d$ -орбиталью Si, расположенной по оси связи Si—Р (например,  $s-d_{z^2}$   $\sigma$ -связи). Гипотеза о дополнительном  $\sigma$ -связывании, а не  $\pi$ -связывании, которое обсуждалось выше, может служить альтернативным объяснением свойств соединений с Р—Р-связью. Таким образом, для понимания свойств полифосфинов есть другие пути помимо гипотезы о  $p_\pi-d_\pi$ -сопряжении в основном состоянии, которую трудно согласовать с обширным экспериментальным материалом по свойствам соединений  $\text{P}^{\text{III}}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, «Химия», 1968.
2. W. Pritzkow, Theoretische Gesichtspunkte in der organischen Chemie, Dresden — Leipzig, 1963.
3. К. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений, ИЛ, М., 1959.
4. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд. Ростовского университета, 1966.
5. В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, «Химия», Л., 1967.
6. Чжан Жун-юй, в сб. Химия и применение фосфорорганических соединений (Тр. второй Конф., 1959), Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 310.
7. M. I. Kabachnik, E. N. Tsvetkov, Chang Chung Yu, Tetrahedron Letters, 1962, 5.
8. М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков, Чжан Жун-юй, ЖОХ, 32, 3340 (1962).

\* *Примечание при корректуре.* Аналогично может быть понята и пониженная нуклеофильность неподеленной пары фосфора в триэтилтриниофосфите, для объяснения которой недавно было выдвинуто предположение о  $d$ -гибридизации неподеленной пары фосфора<sup>361</sup>.

9. Е. Н. Цветков, Д. И. Лобанов, М. И. Кабачник, ТЭХ, **1**, 729 (1965).
10. Е. Н. Цветков, Д. И. Лобанов, М. И. Кабачник, Там же, **2**, 458 (1966).
11. Е. Н. Цветков, Д. И. Лобанов, в сб. Химия и применение фосфорорганических соединений (Тр. третьей Конф., 1965), Изд. АН СССР, М. (в печати).
12. Е. Н. Цветков, Д. А. Бочвар, М. И. Кабачник, ТЭХ, **3**, 3 (1967).
13. Е. Н. Цветков, М. М. Махаматханов, М. И. Кабачник, Там же, **3**, 824 (1967).
14. E. A. Yakovleva, E. N. Tsvetkov, D. I. Lobanov, M. I. Kabachnik, A. I. Shatenshtein, Tetrahedron Letters, **1966**, 4161.
15. Е. А. Яковлева, Е. Н. Цветков, Д. И. Лобанов, М. И. Кабачник, А. И. Шатенштейн, ДАН, **170**, 1103 (1966).
16. А. И. Боканов, Б. А. Королев, Б. И. Степанов, ЖОХ, **35**, 1879 (1965).
17. Б. И. Степанов, А. И. Боканов, Б. А. Королев, Там же, **37**, 2139 (1967).
18. D. J. Peterson, J. Org. Chem., **31**, 950 (1966).
19. G. P. Schiemenz, Angew. Chem., **78**, 145 (1966); Angew. Chem. intern. Ed., **5**, 129 (1966).
20. G. P. Schiemenz, Angew. Chem., **78**, 605 (1966); Angew. Chem. intern. Ed., **5**, 595 (1966).
21. G. P. Schiemenz, Angew. Chem., **78**, 777 (1966); Angew. Chem. intern. Ed., **5**, 731 (1966).
22. R. A. Baldwin, M. T. Cheng, G. D. Homer, J. Org. Chem., **32**, 2176 (1967).
23. H. L. Retcofsky, C. E. Griffin, Tetrahedron Letters, **1966**, 1975.
24. G. P. Schiemenz, Angew. Chem., **80**, 559 (1968).
25. G. P. Schiemenz, Там же, **80**, 559 (1968).
26. H. Schindlbauer, Chem. Ber., **100**, 3432 (1967).
27. R. W. Taft, J. W. Rakshys, J. Am. Chem. Soc., **87**, 4387 (1965).
28. J. M. Rakshys, R. W. Taft, W. A. Sheppard, Там же, **90**, 5236 (1968).
29. A. W. Johnson, H. L. Jones, Там же, **90**, 5232 (1968).
30. M. G. Hogben, R. S. Gay, W. A. G. Graham, Там же, **88**, 3457 (1966).
31. M. G. Hogben, W. A. G. Graham, Там же, **91**, 283 (1969).
32. M. G. Hogben, R. S. Gay, A. J. Oliver, J. A. J. Thompson, W. A. G. Graham, Там же, **91**, 291 (1969).
33. H. J. Emeléus, J. M. Miller, J. Inorg. Nucl. Chem., **28**, 662 (1966).
34. M. G. Barlow, M. Green, R. N. Haszeldine, H. G. Higson, J. Chem. Soc. (B), **1966**, 1025.
35. M. Fild, O. Glemser, I. Hollenberg, Naturforsch., **21b**, 920 (1966).
36. M. Fild, I. Hollenberg, O. Glemser, Там же, **22b**, 253 (1967).
37. M. Fild, Там же, **23b**, 604 (1968).
38. M. Fild, R. Schmutzler, J. Chem. Soc., (A), **1969**, 840.
39. W. Drenth, D. Rosenberg, Rec. trav. chim., **86**, 26 (1967).
40. D. Rosenberg, J. W. De Haan, W. Drenth, Там же, **87**, 1387 (1968).
41. Р. Хадсон, Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений, «Мир», М., 1967.
42. Ван Везер, Фосфор и его соединения, ИЛ, М., 1962.
43. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947.
44. L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 3-rd Ed., N. Y., 1960.
45. Ч. Коулсон, Валентность, «Мир», М., 1965.
46. M. T. Weiss, M. W. P. Strandberg, Phys. Rev., **83**, 567 (1951).
47. V. M. McConaghie, H. H. Nielsen, J. Chem. Phys., **21**, 1836 (1953).
48. G. S. Blevins, A. W. Jache, W. Gordy, Phys. Rev., **97**, 684 (1955).
49. A. W. Jache, G. S. Blevins, W. Gordy, Там же, **97**, 680 (1955).
50. W. S. Benedict, N. Gailor, E. K. Plyler, J. Chem. Phys., **24**, 1134 (1956).
51. C. A. Burrus, W. Gordy, Phys. Rev., **92**, 274 (1953).
52. A. W. Jache, P. W. Moser, W. Gordy, J. Chem. Phys., **25**, 209 (1956).
53. K. Rossmann, J. W. Straley, Там же, **24**, 1276 (1956).
54. R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., **77**, 887 (1955).
55. D. A. Hutchinson, Canad. J. Chem., **44**, 2711 (1966).
56. R. J. Gillespie, Chem. Educ., **40**, 295 (1963).
57. R. J. Gillespie, Angew. Chem. intern. Ed., **6**, 819 (1967).
58. R. F. W. Bader, H. J. T. Preston, Canad. J. Chem., **44**, 1131 (1966).
59. N. Müller, P. C. Lauterbur, J. Goldenson, J. Am. Chem. Soc., **78**, 3557 (1956).
- 59a. J. R. Parks, Там же, **79**, 757 (1957).
60. D. Purdela, Rev. Roumaine Chim., **10**, 925 (1965).
61. H. S. Gutowsky, J. Larmann, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3815 (1965).
62. J. H. Letcher, J. R. Van Waser, J. Chem. Phys., **44**, 815 (1966).
63. P. Kisliuk, Там же, **22**, 86 (1954).
64. K. Issleib, W. Gründler, Theoret. chim. Acta (Berlin), **6**, 64 (1966); **8**, 70 (1967).

65. P. C. Van Der Voorn, R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3255 (1966).
66. K. E. Bangard, R. B. Hake, J. Chem. Phys., **43**, 2689, (1965).
67. D. B. Boyd, W. N. Lipscomb, Там же, **46**, 910 (1967).
68. T. Kojima, E. L. Breig, C. C. Lin, Там же, **35**, 2139 (1961).
69. R. Nelson, Там же, **39**, 2382 (1963).
70. D. R. Lide, мл., D. E. Mann, Там же, **29**, 914 (1958).
71. J. J. Daly, J. Chem. Soc., **1964**, 3799.
72. H. J. Kuhn, K. Pliebt, Naturwiss., **53**, 359 (1966).
73. D. Mootz, G. Sassmannshausen, Ztschr. anorg. allg. Chem., **355**, 100 (1967).
74. G. Davidson, E. A. V. Ebsworth, G. M. Sheldrick, L. A. Woodward, Chem. Comm., **1965**, 122; Spectrochim. Acta, **22**, 67 (1966).
75. H. Schindebauer, Monatsh. Chem., **96**, 1793 (1965).
76. E. J. Halpern, K. Mislou, J. Am. Chem. Soc., **89**, 5224 (1967).
77. Л. В. Вилков, Л. С. Хайкин, ДАН, **168**, 810 (1966).
78. Q. Williams, J. Sheridan, W. Gordy, J. Chem. Phys., **20**, 164 (1952).
79. O. R. Gilliam, H. D. Edwards, W. Gordy, Phys. Rev., **75**, 1014 (1949).
80. P. Kisliuk, C. H. Townes, J. Chem. Phys., **18**, 1109 (1950).
81. A. H. Gregg, G. C. Hampson, P. L. F. Jones, L. E. Sutton, Trans. Faraday Soc., **33**, 852 (1937).
82. S. M. Swingle, Acta cryst., **3**, 46 (1950).
83. K. Emerson, Там же, **17**, 1134 (1964).
84. Л. С. Хайкин, Л. В. Вилков, Ж. структ. химии, **10**, 722 (1969).
85. B. Beagley, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, J. Chem. Soc., (A), **1968**, 3002.
86. D. E. C. Corbridge, Topics in Phosphorus Chemistry, **3**, 57 (1966).
87. C. Bugg, R. Desiderato, R. L. Sass, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3157 (1964).
88. S. L. Manatt, G. L. Juvinall, R. I. Wagner, D. D. Elleman, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2689 (1966).
89. R. M. Lynden-Bell, Trans. Faraday Soc., **57**, 888 (1961).
90. J. W. Akitt, R. H. Cragg, N. N. Greenwood, Chem. Comm., **1966**, 134.
91. T. Nishikawa, T. Itoh, K. Shimoda, J. Chem. Phys., **23**, 1735 (1955).
92. J. E. Wollrab, V. W. Laurie, Там же, **48**, 5058 (1968).
93. B. Beagley, T. G. Hewitt, Trans. Faraday Soc., **68**, 2561 (1968).
94. Y. Sasaki, K. Kimura, M. Kubo, J. Chem. Phys., **31**, 477 (1959).
95. C. C. Costain, J. M. Dowling, Там же, **32**, 158 (1960).
96. Л. В. Вилков, Т. П. Тимашева, ДАН, **161**, 351 (1965).
97. K. Hedberg, J. Am. Chem. Soc., **77**, 6491 (1955).
98. T. Kojima, J. Phys. Soc. Japan, **15**, 1284 (1960).
99. M. Hayashi, L. Pierce, Spectrochim. acta, **16**, 1272 (1960).
100. G. C. Hampson, R. H. Farmer, L. E. Sutton, Proc. Roy. Soc. (London), **143A**, 147 (1933).
101. L. E. Sutton, G. C. Hampson, Trans. Faraday Soc., **31**, 945 (1935).
102. К. Хигаси, Х. Баба, А. Рембаум, Квантовая органическая химия, «Мир», М., **1967**.
103. W. E. McEwen, Topics in Phosphorus Chemistry, **2**, 1 (1965).
104. Г. Камай, Г. М. Усачева, Усп. химии, **35**, 1404 (1966).
105. L. Horner, Pure Appl. Chem., **9**, 225 (1964).
106. R. E. Weston, мл., J. Am. Chem. Soc., **76**, 2645 (1954).
107. L. Horner, H. Winkler, Tetrahedron Letters, **1964**, 461.
108. J. B. Lambert, D. C. Mueller, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3669 (1966).
109. H. Goldwhite, Chem. a. Ind., **1964**, 494.
110. L. D. Quin, H. E. Shook, мл., Tetrahedron Letters, **1965**, 2193.
111. R. Foster, C. A. Fyfe, Spectrochim. acta, **21**, 1785 (1965).
112. D. Z. Denney, D. B. Denney, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1830 (1966).
113. G. Aksnes, F. Eriksen, K. Mellingen, Acta chem. Scand., **21**, 1028 (1967).
114. B. Fontal, H. Goldwhite, Tetrahedron Letters, **1966**, 3275.
115. А. В. Богатский, Ю. Ю. Самитов, А. А. Колесник, ЖОХ, **37**, 960 (1967).
116. А. В. Богатский, А. А. Колесник, Ю. Ю. Самитов, Т. Д. Бутова, ЖОХ, **37**, 1105 (1967).
117. B. Pullman, A. Pullman, Les theories electroniques de la chimie organique, Paris, 1952, стр. 240.
118. M. H. Sirvetz, R. E. Weston, J. Chem. Phys., **21**, 898 (1953).
119. D. K. Coles, W. E. Good, J. K. Bragg, A. H. Sharbaugh, Phys. Rev., **82**, 877 (1951).
120. D. R. Lide, мл., J. Chem. Phys., **27**, 343 (1957); **20**, 1812 (1952).
121. G. Kodama, J. R. Weaver, J. LaRochelle, R. W. Parrg, Inorg. Chem., **5**, 710 (1966).
122. G. A. Barclay, R. J. W. Le Fevre, B. M. Smyth, Trans. Faraday Soc., **46**, 812 (1950).

123. R. J. W. Le Fevre, P. Russel, Там же, **43**, 374 (1947).
124. D. R. Lide, мл., D. E. Mann, J. Chem. Phys., **29**, 914 (1958).
125. J. R. Weaver, R. W. Parry, Inorg. Chem., **5**, 718 (1966).
126. G. M. Phillips, J. S. Hunter, L. E. Sutton, J. Chem. Soc., **1945**, 196.
127. G. Klages, R. Langpape, Ztschr. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **63**, 533 (1959).
128. C. W. N. Cumper, A. A. Foxton, J. Read, A. I. Vogel, J. Chem. Soc., **1964**, 430.
129. H. Schindlbauer, G. Hajek, Chem. Ber., **96**, 2601 (1963).
130. L. E. Sutton, Proc. Roy. Soc. (London), **A133**, 668 (1931).
131. М. Г. Воронков, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1688.
132. G. E. Coates, J. G. Livingstone, J. Chem. Soc., **1961**, 1000.
133. H. Goetz, S. Domin, Lieb. Ann. Chem., **704**, 1 (1967).
134. H. Goetz, Angew. Chem., Intern. Ed., **2**, 552 (1963).
135. H. Goetz, F. Nerdel, K. H. Wiechel, Lieb. Ann. Chem., **665**, 1 (1963).
136. I. B. Johns, H. R. DiPietro, R. H. Nealy, J. V. Pustinger, J. Phys. Chem., **70**, 924 (1966).
137. А. Н. Пудовик, Усп. химии, **23**, 575 (1954).
138. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Ю. М. Поликарнов, К. С. Юдина, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1584.
139. D. Seyferth, Progr. Inorg. Chem., **3**, 137 (1962).
140. Н. С. Наметкин, В. Н. Перченко, И. А. Грушевенко, Г. Л. Камнева, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 2074.
141. A. M. Aguiar, D. Diable, J. Org. Chem., **30**, 3527 (1965).
142. D. J. Peterson, Там же, **31**, 950 (1966).
143. W. E. Parham, R. F. Motter, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2146 (1959).
144. R. B. King, P. N. Кароог, Там же, **91**, 5191 (1969).
145. И. Г. Колокольцева, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, ЖОХ, **38**, 2819 (1962); **40**, 574 (1970).
146. В. В. Косовцев, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Там же, **39**, 223 (1969).
147. Е. М. Попов, Е. Н. Цветков, Чжан Жун-юй, Т. Я. Медведь, Там же, **32**, 3255 (1962).
148. Е. Н. Цветков, Д. И. Лобанов, Л. А. Изосенкова, М. И. Кабачник, Там же, **39**, 2177 (1969).
149. Е. Н. Цветков, М. М. Махаматханов, Д. И. Лобанов, М. И. Кабачник, Там же, **40**, 2383 (1970).
150. Е. Н. Цветков, М. М. Махаматханов, Д. И. Лобанов, М. И. Кабачник, ЖОХ, **40**, 500 (1970).
151. Е. Н. Цветков, М. М. Махаматханов, Д. И. Лобанов, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 178.
152. R. Rabinowitz, R. Markus, J. Pellop, J. Polymer Sci., **A2**, 1241 (1964).
153. H. Schindlbauer, W. Prikozovich, Chem. Ber., **102**, 2914 (1969).
154. W. Prikozovich, H. Schindlbauer, Там же, **102**, 2922 (1969).
155. G. Shaw, J. K. Becconsall, R. M. Canadine, R. Muggay, Chem. Comm., **1966**, 425.
156. R. Keat, Chem. a. Ind., **1968**, 1362.
157. М. И. Кабачник, В. В. Воеводский, Т. А. Мастрюкова, С. П. Солодовников, Т. А. Мелентьева, ЖОХ, **34**, 3234 (1964).
158. Н. В. Елисеева, В. А. Шарпаты, А. Н. Праведников, Ж. структ. химии, **7**, 511 (1966).
159. A. D. Britt, E. T. Kaiser, J. Phys. Chem., **69**, 2775 (1965); J. Org. Chem., **31**, 112 (1966).
160. E. Müller, H. Eggensperger, K. Scheffler, Naturforsch., **16B**, 764 (1961); Lieb. Ann., **658**, 103 (1962).
161. R. Colton, Q. N. Porter, Austr. J. Chem., **21**, 2215 (1968).
162. Р. Г. Костяновский, В. В. Якшин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 2363.
163. H. Gilman, G. E. Brown, J. Am. Chem. Soc., **67**, 824 (1945).
164. H. Gilman, G. E. Brown, Там же, **62**, 3208 (1940).
165. H. Gilman, S. M. Spatz, J. Org. Chem., **17**, 860 (1952).
166. Е. А. Яковлева, Е. Н. Цветков, Д. И. Лобанов, М. И. Аршинова, А. И. Шатенштейн, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 2012.
167. Е. А. Yokovleva, E. N. Tsvetkov, D. I. Lobanov, A. I. Shatenstein, M. I. Kabachnik, Tetrahedron, **25**, 1165 (1969).
168. Д. И. Лобанов, Е. Н. Цветков, Е. В. Салтанова, Е. А. Яковлева, А. И. Шатенштейн, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 2050.
169. Е. А. Яковлева, Г. Г. Исаева, М. М. Махаматханов, А. М. Жидкова, Е. Н. Цветков, М. И. Кабачник, А. И. Шатенштейн, ЖОХ, **40**, 1626 (1970).
170. А. И. Шатенштейн, Ю. И. Раннева, Там же, **31**, 1423 (1961).

171. А. И. Шатенштейн, Ю. И. Раннева, Т. Т. Коваленко, Там же, **32**, 967 (1962).
172. А. И. Шатенштейн, Е. А. Рабинович, В. А. Павлов, Там же, **34**, 3391 (1964).
173. А. И. Шатенштейн, Е. А. Гвоздева, ТЭХ, **1**, 352 (1965).
174. Э. М. Арнетт, в сб. Современные проблемы физической органической химии, «Мир», М., 1967, 195.
175. H. K. Hall, мл., J. Am. Chem. Soc., **79**, 5441 (1957).
176. E. Folkers, O. Runquist, J. Org. Chem., **29**, 830 (1964).
177. F. E. Condon, J. Am. Chem. Soc., **87**, 4481, 4485, 4494 (1965).
178. G. Perrault, Canad. J. Chem., **45**, 1063 (1967).
179. Дж. Кларк, Д. Д. Перрен, Усп. химии, **36**, 288 (1967).
180. W. A. Henderson, мл., C. A. Streuli, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5791 (1960).
181. W. Drenth, A. Hogervorst, Rec. trav. chim., **87**, 41 (1968).
182. М. И. Кабачник, Г. А. Балусва, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 536.
183. Т. А. Мастрюкова, М. И. Кабачник, Усп. химии, **38**, 1751 (1969).
184. Б. И. Степанов, А. И. Боканов, Б. А. Королев, В. А. Плахов, в сб. Химия органических соединений фосфора, «Наука», Л., **1967**, 162.
185. Б. И. Степанов, А. И. Боканов, Б. А. Королев, ТЭХ, **4**, 354 (1968).
186. H. Goetz, A. Sidhu, Lieb. Ann., **682**, 71 (1965).
187. H. Goetz, S. Domin, Там же, **704**, 1 (1967).
188. N. A. Henderson, S. A. Buckler, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5795 (1960).
189. P. D. Bartlett, G. Meguerian, Там же, **78**, 3710 (1956).
190. H. Goetz, F. Nerdel, E. Busch, Lieb. Ann., **665**, 14 (1963).
191. J. E. Leffler, R. D. Temple, J. Am. Chem. Soc., **89**, 5235 (1967).
192. R. D. Temple, J. E. Leffler, Tetrahedron Letters, **1968**, 1893.
193. R. Tyka, E. Plazek, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Chem., **9**, 577 (1961).
194. R. Tyka, E. Plazek, Roczniki Chem., **35**, 183 (1961).
195. K. Issleib, E. Priebe, Chem. Ber., **92**, 3183 (1959).
196. K. Issleib, O. Löw, Ztschr. anorg. allg. Chem., **346**, 241 (1966).
197. Р. Г. Костяновский, В. В. Якшин, С. Л. Зимонт, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 1399.
198. Р. Г. Костяновский, В. В. Якшин, И. И. Червин, С. Л. Зимонт, Там же, **1967**, 2128.
199. Р. Г. Костяновский, В. В. Якшин, Там же, **1967**, 2363.
200. Р. Г. Костяновский, В. В. Якшин, С. Л. Зимонт, И. И. Червин, Там же, **1968**, 188.
201. Р. Г. Костяновский, В. В. Якшин, С. Л. Зимонт, И. И. Червин, Там же, **1968**, 190.
202. Р. Г. Костяновский, В. В. Якшин, С. Л. Зимонт, И. И. Червин, Там же, **1968**, 391.
203. Р. Г. Костяновский, В. В. Якшин, С. Л. Зимонт, Там же, **1968**, 651.
204. R. G. Kostyanovsky, V. V. Yakshin, S. L. Zimont, Tetrahedron, **24**, 2995 (1968).
205. Р. Г. Костяновский, В. В. Якшин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 478.
206. E. J. Hartwell, R. E. Richards, H. W. Thompson, J. Chem. Soc., **1948**, 1436.
207. J. A. Ramsey, J. A. Ladd, J. Chem. Soc., (B), **1968**, 118.
208. A. G. Brook, J. M. Duff, P. F. Jones, N. R. Davis, J. Am. Chem. Soc., **89**, 431 (1967).
209. M. Hauptschein, C. S. Stokes, E. A. Nodiff, Там же, **79**, 4005 (1952).
210. J. O. Halford, J. Chem. Phys., **24**, 830 (1956).
211. R. E. Kagarise, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1377 (1955).
212. D. G. O'Sullivan, P. W. Sadler, J. Chem. Soc., **1957**, 4144.
213. H. Pracejus, M. Kehlen, H. Kehlen, H. Matschiner, Tetrahedron, **21**, 2257 (1965).
214. A. G. Brook, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4373 (1957).
215. A. G. Brook, M. A. Quigley, G. J. D. Peddle, N. V. Schwartz, C. M. Warner, Там же, **82**, 5102 (1960).
216. A. G. Brook, J. B. Pierce, Canad. J. Chem., **42**, 298 (1964).
217. A. G. Corey, D. Seebach, R. Freedman, J. Am. Chem. Soc., **89**, 434 (1967).
218. A. G. Brook, R. Kivisikk, G. E. LeGrow, Canad. J. Chem., **43**, 1175 (1965).
219. A. G. Brook, G. J. D. Peddle, J. Organometal. Chem., **5**, 106 (1966).
220. D. F. Harnish, R. West J. Inorg. Chem., **2**, 1082 (1963).
221. K. Yates, F. Agolini, Canad. J. Chem., **44**, 2229 (1966).
222. F. Agolini, S. Klemenko, J. G. Csizmadia, K. Yates, Spectrochim. acta, **24A**, 169 (1968).
223. H. Bock, J. Alt, H. Seidl, Am. Chem. Soc., **91**, 355 (1969).

224. M. L. Good, T. H. Siddal, III, R. N. Whilhite, *Spectrochim. acta*, **23A**, 1161 (1967).  
225. A. Michaelis, *Lieb. Ann. Chem.*, **293**, 193, 261 (1896).  
226. J. B. Johns, H. R. DiPietro, *J. Org. Chem.*, **29**, 1970 (1964).  
227. P. G. Kirk, T. D. Smith, *Chem. Comm.*, **1968**, 92; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 892 (1968).  
228. J. Goubeau, H. Haerberle, H. Ulmer, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **311**, 110 (1961).  
229. R. E. Kitson, N. E. Griffith, *Analyt. Chem.*, **23**, 334 (1952).  
230. M. Davies, W. J. Jones, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1454 (1958).  
231. N. Groving, A. Holm, *Acta chem. Scand.*, **19**, 443 (1965).  
232. E. E. Aynsley, R. E. Dodd, R. Little, *Proc. Chem. Soc.*, **1959**, 265.  
233. H. R. Linton, E. R. Nixon, *Spectrochim. acta*, **10**, 299 (1958).  
234. R. P. Hirschmann, R. N. Kniseley, V. A. Fassel, *Spectrochim. acta*, **20**, 809 (1964).  
235. W. J. Lafferty, D. R. Lide, R. A. Toth, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2063 (1965).  
236. F. C. Leavitt, T. A. Manuel, F. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3163 (1959).  
237. F. C. Leavitt, T. A. Manuel, F. Johnson, L. U. Matternas, D. S. Lehman, *Там же*, **82**, 5099 (1960).  
238. E. H. Braye, W. Hübel, *Chem. a. Ind.*, **1959**, 1250.  
239. E. H. Braye, W. Hübel, J. Caplier, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4406 (1961).  
240. I. G. M. Campbell, B. C. Cookson, M. B. Hocking, *Chem. a. Ind.*, **1962**, 359.  
241. J. G. M. Campbell, B. C. Cookson, M. B. Hocking, A. N. Hughes, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 2184.  
242. G. Märkl, R. Potthast, *Angew. Chem.*, **79**, 58 (1967).  
243. G. Märkl, R. Potthast, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 1755.  
244. L. D. Quin, J. G. Bryson, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5984 (1967).  
245. L. D. Quin, J. G. Bryson, C. G. Moreland, *Там же*, **91**, 3308 (1969).  
246. B. C. Cookson, G. W. A. Fowles, D. K. Jenkins, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 6406.  
247. R. A. Walton, *J. Chem. Soc. (A)*, **1966**, 365.  
248. A. N. Hughes, S. Uaboonkul, *Tetrahedron*, **24**, 3437 (1968).  
249. G. Märkl, H. Olbrich, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 3813.  
250. E. Tannenbaum, E. M. Coffin, A. J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, **21**, 311 (1953).  
251. A. J. Harrison, D. R. W. Price, *Там же*, **30**, 357 (1959).  
252. S. Stokes, A. B. F. Duncan, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6177 (1958).  
253. M. Halman, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 2853.  
254. E. A. Fehnel, M. Carmack, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 84 (1949).  
255. L. B. Clark, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, **43**, 3666 (1966).  
256. H. Tsubomura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 417 (1964).  
257. О. В. Агашкин, А. Е. Люц, *Усп. химии*, **36**, 1042 (1967).  
258. Ч. Н. Р. Рао, *Электронные спектры в химии*, «Мир», М., 1964.  
259. С. Ф. Мейсон, в сб. *Физические методы в химии гетероциклических соединений*, под ред. А. Р. Катрицкого, «Химия», М.—Л., 1966, 318.  
260. H. Schindlbauer, *Monatsh. Chem.*, **94**, 99 (1963).  
261. K. Bowden, E. A. Braude, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 1068.  
262. П. П. Шорыгин, В. А. Петухов, А. Х. Хоменко, Е. А. Чернышев, *ЖФХ*, **42**, 1057 (1968).  
263. K. Dimroth, P. Hoffmann, *Chem. Ber.*, **99**, 1325 (1966).  
264. G. Märkl, F. Lieb, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 3489.  
265. P. de Koe, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.*, **79**, 533 (1967).  
266. G. Märkl, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **5**, 846 (1966).  
267. G. Märkl, *Angew. Chem.*, **78**, 907 (1966).  
268. F. M. Hamer, *J. Chem. Soc.*, **1924**, 1348.  
269. F. M. Hamer, *Там же*, **1928**, 206.  
270. A. Furst, R. J. Horvat, *Science*, **114**, 330 (1951).  
271. H. H. Jaffé, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1430 (1954).  
272. H. H. Jaffé, L. D. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1069 (1952).  
273. H. H. Jaffé, M. Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, N. Y., 1964.  
274. C. N. R. Rao, J. Ramachandran, M. S. C. Iah, S. Somasekhara, T. V. Rajakumar, *Nature*, **183**, 1475 (1959).  
275. C. N. R. Rao, J. Ramachandran, A. Balasubramanian, *Canad. J. Chem.*, **39**, 171 (1961).  
276. H. Schindlbauer, H. Hagen, *Monatsh. Chem.*, **96**, 285 (1965).  
277. H. Schindlbauer, V. Hilzensauer, *Там же*, **98**, 1196 (1967).  
278. G. P. Schiemenz, *Naturwiss.*, **53**, 476 (1966).  
279. W. R. Remington, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1838 (1945).

280. W. R. Cullen, R. M. Hochstrasser, *J. Mol. Spectr.*, **5**, 118 (1960).  
281. W. R. Cullen, B. R. Green, R. M. Hochstrasser, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 641 (1965).  
282. R. A. Fridel, M. Orchin, *U. V. Spectra of Organic Compounds*, Wiley, N. Y., 1950.  
283. M. Jaro, P. Knowlton, J. E. Bissey, H. Goldwhite, W. R. Carper, *Molec. Phys.*, **13**, 165 (1967).  
284. M. A. Weiner, G. Pasternack, *J. Org. Chem.*, **32**, 3707 (1967); **34**, 1130 (1969).  
285. H. Tolkmith, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **79**, 187 (1959).  
286. R. G. Gillis, J. F. Horwood, G. L. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2999 (1958).  
287. M. J. Aroney, R. J. W. Le Fèvre, J. D. Saxby, *Austral. J. Chem.*, **18**, 253 (1965).  
288. R. J. W. Le Fèvre, *Advances in Physical Organic Chemistry*, Vol. 3, 1, N. Y., 1965.  
289. A. A. Foxton, G. H. Jeffery, A. I. Vogel, *J. Chem. Soc. (A)*, **1966**, 249.  
290. Г. Х. Камай, Г. М. Русецкая, *ДАН СССР*, **143**, 596 (1962).  
291. Г. Х. Камай, Ф. М. Харрасова, *ЖОХ*, **33**, 3846 (1963).  
292. Ф. М. Харрасова, Г. Х. Камай, Р. Б. Султанова, Р. Р. Шагидуллин, Там же, **37**, 687 (1967).  
293. Ф. М. Харрасова, Г. Х. Камай, Там же, **38**, 359 (1968).  
294. Ф. М. Харрасова, Г. Х. Камай, Там же, **38**, 617 (1968).  
295. L. Maier, *Progress in Inorganic Chemistry*, **5**, 38 (1963).  
296. W. J. Jones, W. C. Davies, W. J. C. Duke, *J. Phys. Chem.*, **37**, 583 (1933).  
297. Е. Л. Гефтер, *ЖОХ*, **28**, 1338 (1958).  
298. М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков, *ДАН*, **117**, 817 (1957).  
299. F. Zechini, *Ztschr. Phys. Chem.*, **16**, 242 (1895).  
300. Е. Н. Цветков, Д. И. Лобанов, М. И. Кабачник, *ЖОХ*, **38**, 2285 (1968).  
301. Д. И. Лобанов, Е. Н. Цветков, М. И. Кабачник, Там же, **39**, 841 (1969).  
302. А. Вайсбергер, Э. Проскауер, Дж. Риддик, Э. Тупс, *Органические растворители*, ИЛ, М., 1958.  
303. М. М. Махаматханов, Д. И. Лобанов, Е. Н. Цветков, М. И. Кабачник, *ЖОХ* (в печати).  
304. М. И. Кабачник, Чжан Жун-юй, Е. Н. Цветков, *ЖОХ*, **32**, 3351 (1962).  
305. Б. А. Зайцев, *Реакционная способность органических соединений*, **4**, 740 (1967).  
306. K. Auwers, *F. Eisenlohr, Ber.*, **43**, 806 (1910).  
307. М. В. Волькенштейн, *Строение и физические свойства молекул*, Изд. АН СССР, М.—Л., 1955, стр. 283.  
308. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, *Химическая связь и строение молекул*, Госхимиздат, М., 1946, стр. 246.  
309. Б. А. Зайцев, см. 305, стр. 726.  
310. Д. Крам, *Основы химии карбанионов*, «Мир», М., 1967.  
311. Р. С. Цеханский, *ЖОрХ*, **1**, 1905 (1965).  
312. B. R. Russel, R. M. Hedges, W. R. Carper, *Molec. Phys.*, **12**, 283 (1967).  
313. Е. Н. Цветков, М. И. Кабачник, *ТЭХ*, **6**, 737 (1970).  
314. Е. Н. Цветков, Д. И. Лобанов, Г. Х. Камай, Н. А. Чадаева, М. И. Кабачник, *ЖОХ*, **39**, 2670 (1969).  
315. Р. Г. Костяновский, В. В. Якшин, С. Л. Зимонт, И. И. Червин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 677.  
316. А. Н. Несмеянов, Т. П. Толстая, Л. С. Исаева, А. В. Гриб, *ДАН*, **133**, 602 (1960).  
317. H. M. Gilow, G. L. Walker, *J. Org. Chem.*, **32**, 2580 (1967).  
318. M. Procházka, *Coll. Czechosl. Chem. Commun.*, **30**, 1158 (1965).  
319. R. A. Benkeser, R. F. Grossman, G. M. Stanton, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4727 (1962).  
320. Л. Соммер, *Стереохимия и механизмы реакции кремнийорганических соединений*, «Мир», М., 1966.  
321. H. Pracejus, *Chem. Ber.*, **92**, 988 (1959).  
322. C. A. Grob, A. Kaiser, E. Renk, *Chem. a. Ind.*, **1957**, 598; *Helv. chim. acta*, **40**, 2170 (1957).  
323. B. M. Wepster, *Rec. trav. chim.*, **71**, 1159, 1171 (1952).  
324. P. D. Bartlett, G. F. Woods, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 2933 (1940).  
325. G. A. Sim, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 5974.  
326. М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков, *ДАН*, **143**, 592 (1962).  
327. V. Mark, J. R. Van Wazer, *J. Org. Chem.*, **29**, 1006 (1964).  
328. V. Mark, J. R. Van Wazer, Там же, **32**, 1187 (1967).  
329. А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1952**, 770.  
330. J. D. Dunitz, V. Prelog, *Angew. Chem.*, **72**, 896 (1960).  
331. R. F. Bryan, J. D. Dunitz, *Helv. chim. acta*, **43**, 1 (1960).  
332. J. D. Dunitz, H. M. M. Shearer, Там же, **43**, 18 (1960).  
333. J. D. Dunitz, K. Venkatesan, Там же, **44**, 2033 (1961).



334. W. Fedeli, J. D. Dunitz, Там же, **51**, 445 (1968).
335. H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, Там же, **51**, 1514 (1968).
336. W. Egan, R. Tang, G. Zon, K. Mislow, J. Am. Chem. Soc., **92**, 1442 (1970).
337. J. H. Gibbs, J. Chem. Phys., **22**, 1460 (1954).
338. W. Wendlandt, Science, **122**, 831 (1955).
339. S. B. Hartley, W. S. Holmes, J. K. Jacques, M. F. Mole, J. C. McCoubrey, Quart. Rev., **17**, 204 (1963).
340. Y. Wada, R. W. Kiser, J. Phys. Chem., **68**, 2290 (1964).
341. T. C. Waddington, Trans. Faraday Soc., **61**, 2652 (1965).
342. D. Holtz, J. L. Beauchamp, J. Am. Chem. Soc., **91**, 5913 (1969).
343. M. A. Haney, J. K. Franklin, J. Chem. Phys., **50**, 2028 (1969).
344. A. H. Cowley, Chem. Revs., **65**, 617 (1965).
345. A. H. Cowley, R. P. Pinnell, Topics in Phosphorus Chemistry, **4**, 1 (1967).
346. W. Mahler, A. B. Burg, J. Am. Chem. Soc., **79**, 251 (1957); **80**, 6161 (1958).
347. W. A. Henderson, мл., M. Epstein, F. S. Seichter, Там же, **85**, 2462 (1963).
348. L. B. Grant, мл., A. B. Burg, Там же, **84**, 1834 (1962).
349. Г. М. Боголюбов, Ю. Н. Шлык, ЖОХ, **39**, 1759 (1969).
350. К. С. Мингалева, Г. М. Боголюбов, Ю. Н. Шлык, А. А. Петров, ЖОХ, **39**, 2679 (1969).
351. W. Mahler, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2306 (1964).
352. L. Maier, Helv. chim. acta, **49**, 1119 (1966).
353. C. J. Spenser, W. N. Lipscomb, Acta Cryst., **14**, 250 (1961); **15**, 509 (1962).
354. G. J. Palenik, J. Donohue, Там же, **15**, 564 (1962).
355. J. J. Daly, J. Chem. Soc., Suppl. II, **1964**, 6147; J. Chem. Soc., **1965**, 4789.
356. J. J. Daly, J. Chem. Soc. (A), **1966**, 428, 1020.
357. J. C. J. Bart, Acta Cryst., **B25**, 762 (1969).
358. E. A. V. Ebsworth, C. Glidewell, G. M. Sheldrick, J. Chem. Soc., A, **1969**, 352.
359. М. Оргин и Г. Джаффе, в кн. Разрыхляющие орбитали, «Мир», М., 1969.
360. Б. В. Ерофеев, в кн. Переходные металлы и их каталитические свойства, «Знание», М. 1966.
361. Е. Красильникова, Т. В. Зыкова, А. И. Разумов, Н. И. Синицына, ЖОХ, **40**, 2159 (1970).

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР, Москва