

УДК 537.311.62

**МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ
ЦИКЛИЧЕСКИХ ФОСФОРОГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Л. С. Хайкин и Л. В. Вилков

Приведен систематический обзор структурных данных для различных классов циклических фосфороганических соединений, опубликованных до 1972 г. Геометрические параметры при этом классифицированы в соответствии с представлениями о валентном состоянии атома в молекуле и типах химической связи. Рассматривается зависимость длины связей и величины валентных углов в различных циклических системах от количества атомов в последних. Внутрикольцевые параметры сопоставлены с внекольцевыми, а также с соответствующими параметрами в ациклических структурах. Такое сопоставление позволяет, в частности, охарактеризовать взаимное влияние циклических систем и внекольцевых заместителей, проявляющееся иногда в значительном изменении величины геометрических параметров.

Изложены результаты исследований конформационных закономерностей в фосфорных циклических структурах.

Библиография 274 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2224
II. Фосфиноборины	2225
III. Фосфабензолы	2225
IV. Фосфоли и фосфолени	2228
V. Насыщенные фосфоруглеродные гетероциклы	2229
VI. Фосфадиазолы, фосфаоксдиазолы и фосфаоксазолы	2233
VII. Фосфонитрилы	2234
VIII. Циклофосфазаны	2245
IX. Циклические фосфиты и фосфаты	2247
X. Циклооксафосфораны	2252
XI. Циклические полифосфаты и окислы фосфора	2255
XII. Циклические полифосфины и элементарный фосфор	2256
XIII. Циклические тиофосфаты и политиофосфаты	2260
XIV. Сульфиды и селениды фосфора	2260

1. ВВЕДЕНИЕ

Среди фосфороганических соединений достаточно широко распространены молекулы циклического строения.

К настоящему времени накоплено значительное количество информации, касающейся геометрических параметров и конформационных особенностей этих соединений. Ее систематизация представляется своевременной и важной. Эту задачу мы попытались выполнить, используя в качестве теоретической основы для классификации геометрических параметров представления о валентном состоянии атома в молекуле и типах химической связи (в смысле классической теории строения)¹⁻³. В обзоре собраны экспериментальные данные спектроскопических и дифракционных методов определения геометрии молекул, опубликованные до 1972 г.

Подавляющее большинство этих данных появилось после опубликования фундаментальных обзоров по стереохимии фосфорных соединений в сборниках «Достижение химии фосфора»⁴ и «Достижения стереохи-

мии»⁵, а также обзоров по стереохимии сульфидов фосфора⁶, соединений со связью PP⁷, фосфонитрилов^{8–9} и циклофосфазанов¹⁰.

Для сопоставления с величиной геометрических параметров циклических структур использованы данные, приведенные нами в обзоре¹¹.

Из-за недостатка места не рассматривается систематическая геометрическая изомерия, определяемая ориентацией внекольцевых заместителей вокруг атома Р и других атомов цикла, хотя безусловно этот вопрос тесно связан с проблемой конформаций циклических структур.

II. ФОСФИНОБОРИНЫ (I–III)

Кольцевые системы фосфиноборинов образованы звеньями РВ, при чем оба атома являются тетракоординационными (табл. 1). Сравнительно скучная информация относительно структуры фосфиноборинов, имеющаяся в настоящее время, не позволяет достаточно глубоко разобраться в особенностях их химического строения. Кольцевые связи РВ в каждой из структур эквивалентны по длине в пределах ошибки эксперимента. Внекольцевые связи РС имеют обычные величины для ординарных связей тетракоординированного фосфора. При этом, однако, длина связи РВ в фосфиноборинах, независимо от сложности цикла, больше суммы ковалентных радиусов по Полингу (1,91 Å)¹², а также несколько больше длины аналогичных связей в ациклических структурах (1,83–1,95 Å). Хотя атом Р в фосфиноборинах формально пятивалентный, проявление этого в случае длины связей РВ, которые следует считать не ординарными, по меньшей мере необычно.

Величина внутрикольцевых валентных углов в значительной степени определяется размерами кольцевой системы. Характерно, что с увеличением в цикле числа звеньев РВ величина внутрикольцевого валентного угла фосфора ВРВ возрастает, по-видимому, в значительно большей степени, чем величина валентного угла бора РВР.

Структуры фосфиноборинов исследованы только в кристаллической фазе, и конформации их кольцевых систем в этих условиях найдены неплоскими.

III. ФОСФАБЕНЗОЛЫ (IV–VIII)

Соединения этого класса представляют собой производные бензола, в которых атом Р замещает один из атомов С бензольного кольца (табл. 2). Плоский 6-членный цикл фосфабензола является одной из первых структур, где атом Р получен в двухкоординационном состоянии*. Согласно рентгенографическим данным, обе внутрикольцевые связи РС в IV и V равны по длине, которая является промежуточной между

средними значениями длины связей $\begin{array}{c} \text{I} \\ | \\ \text{P}=\text{C} \\ | \end{array}$ (1,65–1,78 Å) и ординарных связей РС (1,74–1,94 Å) в ациклических структурах¹¹.

Четыре связи СС цикла также эквивалентны по длине ($1,388 \pm 0,009$ Å). Плоскость шестичленной циклической системы достигается благодаря увеличению углов РСС и ССС до 122–126°, в то время как угол СРС относительно мал (102–103°).

* Ранее было известно существование двухкоординационного фосфора в перхлоратах фосфаметицианиновых производных^{17–19}. В катионах $[(\text{C}_9\text{H}_9\text{NS})_2\text{P}]^+$ ¹⁸ и $[(\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N})_2\text{P}]^+$ ¹⁹ атом фосфора образует по две связи РС. В первом случае катион почти плоский и построен симметрично ($r(\text{PC}) = 1,76 \pm 0,01$ Å, $\angle \text{CPC} = 104,6^\circ$). Во втором случае катион найден асимметричным, что выражается в разнице углов поворота ветвей $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}$ вокруг связей РС и в неэквивалентности самих этих связей ($r(\text{PC}) = 1,77 \pm 0,01$ и $1,81 \pm 0,01$ Å; $\angle \text{CPC} = 100,4^\circ$).

ТАБЛИЦА 1

Фосфиноборины *

Соединение	Конформация цикла	Внутрицикл. связи		Внешцикл. связи		Внутрицикл. вал. углы		Внешцикл. вал. углы		Метод ис-следования	Ссылки на литературу
		тип связи	длина связи, Å	тип связи	длина связи, Å	угол	величина, град.	угол	величина, град.		
(Ph ₂ PBI ₂) ₂ (I)	Неплоский		2,00 (0,03)		1,81 (0,02)	BPB PBP	88,0 88,1	CPC	103,5	Рентг.	13
(Me ₂ PBH ₂) ₃ (II)	«Кресло»	То же	1,935 (0,009)		1,837 (0,007)	BPB PBP	118,1 (1,2) 112,2 (0,9)	CPC BPC	100,4 (0,9) 109,1 (0,6)	То же	14
(Me ₂ PBH ₂) ₄ (III)	«Седло»	» »	1,932 (0,024)	То же	1,868 (0,012)	BPB PBP	125** 104**	CPC BPC	104,2 (1,7) 110,2 (0,7)	» »	15

* Здесь и далее индексом «ц» обозначены атомы, входящие в циклическую систему,

** Это значение приводится в работе¹⁶.

ТАБЛИЦА 2

Фосфабензолы

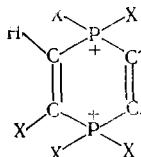
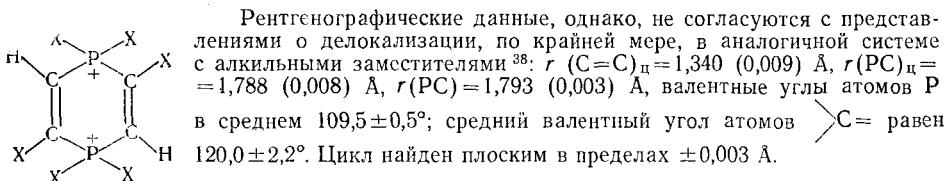
Соединения	Конформа-ция цикла	Внутрициклич. связи		Внециклич. связи		Внутрициклич. вал. углы		Внециклич. вал. углы		Метод	Ссылки на лите-ратуру
		тип связи	длина связи, Å	тип связи	длина связи, Å	угол	величина, град.	угол	величина, град.		
	плоский		1,743 (0,005)	—	—	CPC PCC	102,4 (0,2) 122,9 (0,4)	—	—	Рентг.	20
	То же	То же	1,75	—	—	CPC PCC	103 124 (средн.)	—	—	То же	21
	»		1,749 (0,005)		1,806 (0,006)	CPC PCC	104,72 (0,23) 119,90 (0,35)	CPC C _{II} PC	101,32 (0,27) 112,8 (средн.)	»	22
	»	То же	1,72 (0,02)		1,58 (0,02)	CPC PCC	107 (2) 120 (2)	OPO C _{II} PO	93 (2) 114 (2)	»	23
	»	»	1,739 (0,004)		1,659 (0,003)	CPC PCC	105,0 (0,2) 119,9 (0,3)	NPN C _{II} PN	101,6 (0,2) 112,6 (средн.)	»	24

В молекуле (IV) выход атомов гетероцикла из наилучшей среднеквадратичной плоскости не превышает 0,005 Å. Выход внекольцевых атомов C₇, C₈ и C₉ из плоскости цикла не больше 0,024 Å. Все эти данные позволяют предположить ароматический характер кольцевой системы фосфабензола. С таким выводом согласуются данные ЯМР- и УФ-спектров²⁵. С увеличением координационного числа фосфора до четырех эквивалентность внутрикольцевых связей PC (как и CC) в фосфабензолах не нарушается. При этом их длина в пределах точности эксперимента остается той же, что и в случае двухкоординационного P, а внутрикольцевой угол CPC возрастает лишь на 2—4°. Однако плоскостность конформации циклов все же несколько нарушается. Так, в VI наибольший выход кольцевого атома из наилучшей плоскости достигает 0,055 Å. В VII и VIII выход кольцевых атомов С из плоскости C₃PC₅ до 0,11 и 0,055 Å соответственно. Хотя геометрия фосфабензольного цикла при переходе от двух- к тетракоординационному Р изменяется мало, проблема ароматичности кольцевой системы в последнем случае более сложна. Это связано, в частности, с неопределенностью роли d-орбиталей фосфора²⁶.

IV. ФОСФОЛЫ (IX—X) И ФОСФОЛЕНЫ (XI—XIII)

Кольцевая система азотного аналога фосфола — пиррола, по данным микроволновых исследований, имеет плоскую конформацию^{27, 28}. Однако первые определения структуры производных фосфола (табл. 3), выполненные рентгенографическим методом, показали, что 5-членный цикл с трехкоординационным Р и двумя двойными связями C=C (1,350 Å) в них неплоский. В частности, в IX атом Р выходит из плоскости остальных кольцевых атомов на 0,21 Å (конформация «конверт»). Внекольцевой атом C₆ смешен относительно этой плоскости в противоположном от атома Р направлении, т. е. находится как бы в экваториальном положении. Существует мнение²⁹, основанное на термохимических данных и полуэмпирических квантово-химических расчетах, что в фосфольной кольцевой системе возможна ароматичность. Однако барьер инверсии атома Р (16 ккал/моль), полученный из ЯМР-спектров молекулы 1-изопропил-2-метил-5-фенилфосфола³⁵, достаточно велик. Найденные структурные параметры фосфолов не свидетельствуют о сколько-нибудь существенной делокализации электронов в 5-членном цикле, хотя связь $\text{P}_{\text{u}}=\text{C}_{\text{u}}$ в нем, по-видимому, несколько укорочена и приближается по длине к связи $\text{P}_{\text{u}}=\overset{\uparrow}{\text{C}}_{\text{u}}$ тетракоординационного Р в фосфоленах*.

* На основе данных комплексного спектроскопического исследования (ИК-, УФ- и ЯМР-спектры)^{36, 37} предполагалась π-электронная делокализация в 6-членной PC-системе гексафенилдифосфонийциклогексадиенового катиона.



Фосфолены — фосфоруглеродные гетероциклы с одной кратной связью — также имеют неплоские конформации, особенности которых определяются, в частности, расположением кратной связи относительно атома Р. По электронографическим данным форма «конверт» с выходом из плоскости цикла атома Р имеет место в **XI**. Диэдрический угол $C_2PC_5/CCCC$ в этой структуре равен 13° . В случае **XII** из плоскости $P=C=C-C$ выходит ближайшая к атому Р метиленовая группа (диэдрический угол 27°). В конденсированной системе **XIII**, исследованной в кристаллической фазе, атомы C_4 , C_5 , C_6 и Р копланарны в пределах $\pm 0,05 \text{ \AA}$, в то время как атомы C_2 и C_3 на $0,6$ и $0,2 \text{ \AA}$ выше и ниже этой плоскости.

V. НАСЫЩЕННЫЕ ФОСФОРУГЛЕРОДНЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ (XIV—XXIV)

Одной из наиболее интересных насыщенных фосфороглеродных систем является этиленфосфин (**XIV**) — 3-членный цикл с трехкоординационным фосфором (табл. 4). По микроволновым данным внутрикольцевой угол СРС в нем равен всего $47,4 \pm 0,5^\circ$. Это наименьшая из когда-либо найденных величина валентного угла атома Р. Длина связей $\begin{array}{c} >P_u-C_u \\ | \\ \end{array}$ при этом на $0,017 \text{ \AA}$ больше, чем в аналоге с открытой цепью $HP(CH_3)_2$ ($1,850 \text{ \AA}$)¹¹.

В 6-членных циклах с трехкоординационным фосфором (**XV** и **XVI**) по рентгенографическим данным внутрикольцевой угол СРС возрастает до $\sim 98^\circ$ и происходит укорочение связей $\begin{array}{c} >P_u-C_u \\ | \\ \end{array}$ до их обычной длины $1,84$ — $1,85 \text{ \AA}$. Оба эти цикла имеют неплоскую конформацию типа «кресло» с аксиальным расположением внекольцевого заместителя у атома фосфора Рh-группы, — несмотря на различие кристаллического поля в макроструктурах. Отклонение атомов цикла от средней плоскости несколько уменьшается в фосфорном его конце.

Распределение торсионных углов следующее (в град):

	$PC_2C_3C_4$	$C_2C_3C_4C_5$	$C_3C_4C_5C_6$	$C_4C_5C_6P$	$C_5C_6PC_2$	$C_6PC_2C_3$
в XV	-49,8	+53,0	-56,1	+56,3	-47,6	+44,3
в XVI	-58,0	+62,4	-60,5	+56,1	-44,7	+45,5

В растворе (**XVI**) согласно спектру ЯМР также преобладает одна конформация, как предполагается, та же, что и в твердой фазе⁴¹.

В насыщенных 4-, 5- и 6-членных циклах с тетракоординационным Р длина связей $\begin{array}{c} =P_u-C_u \\ | \\ \end{array}$ не отличается в пределах точности эксперимента от найденных в соединениях с открытой цепью. Вместе с тем, величина внутрикольцевых углов СРС определяется размерами цикла и возрастает от 82 — 86° в **XVII**—**XXI** до $94,5$ — $96,5^\circ$ в **XXII**—**XXIII** и 102° в **XXIV**. Последнее значение, однако, все еще меньше величины аналогичного угла в соединениях с открытой цепью (104 — 109°)¹¹. Конформации циклов в этих соединениях также неплоские. Выход атомов из луч-

Фосфолы и фосфолены

Соединение	Конформация цикла	Внутрицикл. связи		Внекомплексные связи		Внутрицикл. вал. углы		Внекомплексные вал. углы		Метод	Ссылка на литературу
		типа связи	длина связи, Å	типа связи	длина связи, Å	угол	величина, град.	угол	величина, град.		
	«Конверт» (слабо)		1,783 (0,005)		1,858 (0,005)	CPC PCC	90,7 (0,2) 110,0 (0,4)	C _{ii} PC PCC _{Ph}	106,0 (0,2) 116,4 (0,4)	Рентг.	30
	То же	То же	1,822		1,822	—	—	C _{ii} PC	105,3	То же	31
	«Конверт»		1,835 (0,008)		2,040 (0,008) 1,440 (0,010)	CPC PCC	98,5 (1,5) 101,3 (1,5)	CP=O ClP=O CPCI	118,3 115,3(2,0) 101,3(1,0)	Эл. диф.	32
	«Конверт» (ближайшая к атому Р метиленовая группа выходит из плоскости цикла)	То же	1,830 (0,008)		2,057 (0,008)	CPC	94,2 (1,0)	C _{ii} P=O ClP=O —C _{ii} PCl	117,5(3,0) 114,8(3,0) 105,6(2,0)	То же	33
			1,791 (0,008)		1,451 (0,009)	PCC	102,6 (вычисл.)	—C _{ii} PCl =C _{ii} PCl	97,0(2,0)		

Рентг.	
$-C_u P=O$	113,8(0,4)
$C P=O$	109,6(0,5)
$-C_u PC$	110,2(0,5)
$=C_u PC$	104,7(0,5)
$(0,4)$ $(0,5)$ $(0,6)$	
$104,3$ $(0,4)$ $(0,5)$ $(0,6)$	
CPC	
PCC	
$PC=C$	
$1,864$ $(0,012)$	$1,471$ $(0,007)$
$=P_u - C -$	$-P_u = O$
$1,768$ $(0,009)$	$4,762$ $(0,009)$
$=P_u - C_u -$	$=P_u - C_u \diagup \diagdown$
«Голубь- крылья»	

шей среднеквадратичной плоскости в 4-членных циклах (XVII—XXI) составляет 0,10—0,15 Å. Диэдрические углы и другие характеристики конформации последних* приведены в табл. 5.

В молекулах (XVIII—XX) единственная метильная группа у атома C_3 фиксирована в экваториальном положении. Таким образом, в этих структурах существует геометрическая изомерия положения внекольцевых заместителей у атома Р.

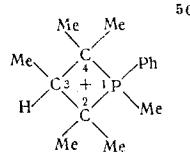
В 5-членном цикле **XXII** атомы Р, C_2 , C_4 и C_5 находятся приблизительно в одной плоскости (угол между нормалями к плоскостям PC_2C_5 и PC_5C_4 всего 5°), из которой существенно отклоняется лишь атом C_3 . Торсионные углы относительно связей кольца, начиная от PC_2 , следующие: 5, 24, 36, 30 и 14°**.

VI. ФОСФАДИАЗОЛЫ (XXV—XXVIII), ФОСФАОКСАДИАЗОЛЫ (XXIX) И ФОСФАОКСАЗОЛЫ (XXX)

Фосфадиазолы являются вторым после фосфабензолов классом соединений, в которых доказано существование двухкоординационного Р (табл. 6). Плоскость 5-членной кольцевой системы с двухкоординационным Р установлена электронографическим методом. Найденные геометрические параметры, а также данные колебательных, УФ- и ЯМР-спектров соединений этого класса 52, 53, 58 позволяют предположить наличие делокализации электронов в фосфадиазольных циклах **XXV** и **XXVI** аналогично производных фосфабензола.

Конформация 5-членных циклов с трехкоординационным Р: **XXVII**, **XXIX** и **XXX** является неплоской: атом Р намного выходит из плоскости остальных четырех атомов («конверт»). По электронографическим данным

* В циклическом катионе диэдрический угол $C_2PC_4/C_2C_3C_4$ равен 24°.



Остальные параметры структуры: $r(PC)_u = 1,93$ (0,02) Å, $\angle(CPC)_u = 82,6^\circ$, $\angle(PCC)_u = 84,7^\circ$. Мe-группа у атома C_3 в *cis*-положении к Ph-группе.

** Принципиально та же конформация цикла найдена в катионе⁵¹

$H_2C_4 - CH_2 - Ph + H_2C_3 - CH_2 - Me$, где торсионные углы

имеют значения (в том же порядке): 5, 26, 40, 36 и 17°. Остальные параметры этой структуры: $r(PC)_u = 1,765$ (0,02) Å, $r(PC_{Me}) = 1,80$ (0,02) Å, $r(PC_{Ph}) = 1,76$ (0,02) Å, $\angle CPC_u = 94,8$ (1,1)°, $\angle(PCC)_u = 101,1$ (1,7)°.

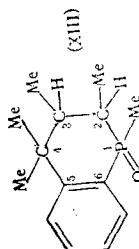
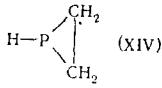
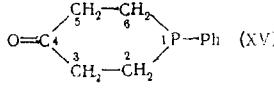
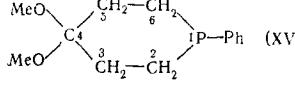
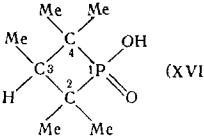
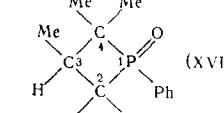


ТАБЛИЦА 4

Насыщенные фосфоруглеродные гетероциклы

Соединения	Конформация цикла	Внутрицикл. связи		Внекиклич. связи		Внутрицикл. вал. углы		Внекиклич. вал. углы		Метод	Ссылки на литературу
		тип связи	длина связи, Å	тип связи	длина связи, Å	угол	величина, град.	угол	величина, град.		
 (XIV)	Плоский	$\text{P}_{\text{u}}-\text{C}_{\text{u}}$	1,867 (0,005)	$\text{P}_{\text{u}}-\text{H}$	1,428 (0,005)	CPC	47,4 (0,5)	CPH	95,2 (0,5)	Микроволи.	39
 (XV)	«Кресло»	То же	1,838 (0,005)	$\text{P}_{\text{u}}-\text{C}_{\text{u}}$	1,837 (0,005)	CPC PCC	98,2 (0,2) 116,5 (0,2)	$\text{C}_{\text{u}}\text{PC}$	102,9 (0,2)	Рентг.	40
 (XVI)	То же	» »	1,855 (0,005)	То же	1,854 (0,005)	PCP PCC	97,7 (0,2) 116,3 (0,2)	$\text{C}_{\text{u}}\text{PC}$	102,3 (0,2)	То же	41
 (XVII)	Неплоский	$=\text{P}_{\text{u}}-\text{C}_{\text{u}}$	1,83 (0,02)	$=\text{P}_{\text{u}}-\text{O}-$ $-\text{P}_{\text{u}}=\text{O}$	1,54 (0,01) 1,48 (0,01)	CPC PCC	82,5 (0,5) 86,0 (0,6)		(106—124)	» »	42
 (циклическая форма $\text{Me}/\text{P}=\text{O}$) (XVIII)	То же	То же	1,88 (0,02)	$=\text{P}_{\text{u}}-\text{C}_{\text{u}}$ $-\text{P}_{\text{u}}=\text{O}$	1,79 (0,01) 1,50 (0,02)	CPC PCC	81,9 (0,6) 86,7 (0,8)	$\text{C}_{\text{u}}\text{P}=\text{O}$ $\text{C}_{\text{Ph}}\text{P}=\text{O}$ $\text{C}_{\text{u}}\text{PC}_{\text{Ph}}$	120,0 (0,6) 110,0 (0,6) 111,4 (0,6)	» »	43

<p>(XIX) 5-<i>Me</i>-форма Me/Ph</p>	Неплоский		1,836 (0,004)		1,809 (0,004) 1,494 (0,002)	CPC PCC	81,3 (0,2) 87,1 (0,2)	$C_{\text{ц}}\text{P}=\text{O}$ $\text{C}_{\text{Ph}}\text{P}=\text{O}$ $\text{C}_{\text{ц}}\text{PC}_{\text{Ph}}$	115,2 (0,2) 109,2 (0,2) 116,9 (0,2)	Рентг.	44
<p>(XX)</p>	То же	То же	1,84 (0,03)		2,06 (0,01)	CPC	85,9 (1,1)	$C_{\text{ц}}\text{P}=\text{O}$ $\text{Cl}\text{P}=\text{O}$ $\text{C}_{\text{ц}}\text{PCl}$	122,0 (1,4) 110,4 (0,8) 107,1 (0,9)	То же	45
<p>(XXI)</p>	» »	» »	1,836 (0,015)		2,032 (0,015) 1,441 (0,010)	CPC	86 (2)	$C_{\text{ц}}\text{P}=\text{O}$ $\text{Cl}\text{P}=\text{O}$ $\text{C}_{\text{ц}}\text{PCl}$	121 118 (3) 403 (3)	Эл. диф.	46
<p>(XXII)</p>	«Полукрес- сло» (скру- ченный конверт)	» »	1,786 (0,017)		1,567 (0,006) 1,473 (0,01)	CPC PCC	94,8 (0,5) 106,0 (1,5)	$\text{CP}=\text{O}$ $\text{OP}=\text{O}$ CPO	116 (ср.) 113,4 (0,5) 107,4 (ср.)	Рентг.	47
<p>(XXIII)</p>	Неплоский	» »	1,820 (0,007)		2,210 (0,004) 1,950 (0,002)	CPC PCC	96,6 (0,3) 105,0 (0,6)	$\text{CP}=\text{S}$ $\text{PP}=\text{S}$ CPP	117,6 (1,0) 111,4 (1,0) 106,3 (1,0)	То же	48
<p>(XXIV)</p>	То же	» »	1,810 (0,014)		2,21 (0,004) 1,950 (0,004)	CPC PCC	101,8 (0,4) 108,8 (0,8)	$\text{CP}=\text{S}$ $\text{PP}=\text{S}$ CPP	115,3 (0,4) 112,7 (0,2) 105,2 (0,4)	» »	49

ТАБЛИЦА 5

Соединение	Диэдрические углы, град.			Положение связи Р=О	Положение Ме-группы у атома С ₃ относительно связи Р=О
	C ₂ PC ₄ /C ₂ C ₃ C ₄	PC ₂ C ₃ /PC ₄ C ₃	C ₂ PC ₄ /XP=O		
XVII	49,6				
XVIII	21,6	20,6	91,6	экв.	
XIX	23,8	22,3	91,1	акс.	
XX	26,4			экв.	
XXI	10 и 35			Смесь изомеров с акс. и экв. связями Р=О в соотношении 4:1	цик- транс- цик-

двуухгранный угол, характеризующий выход атома Р из плоскости, равен, соответственно, 28,8; 20,0 и 23,0°. Внутрикольцевые связи РО и PN имеют длину, обычную для трехкоординационного фосфора¹¹ *. Вместе с тем, характерно, что внутрикольцевой валентный угол у трехкоординационного Р заметно больше (на ~5°), чем у двухкоординационного. Внекольцевые связи PCl в соединениях **XXVII**, **XXIX** и **XXX** занимают аксиальные положения. Их длина (2,17—2,19 Å) необычна для ковалентных связей трехкоординационного Р. Она существенно больше, чем во всех известных ранее случаях (2,04—2,08 Å)¹¹.

VII. ФОСФОНИТРИЛЫ (XXXI—LXI)

Фосфонитрилы представляют собой кольцевые структуры, состоящие из переменного числа формально ненасыщенных звеньев $\begin{array}{c} | \\ -P=N- \\ | \end{array}$, образованных тетракоординационным 5-валентным фосфором и двухкоординационным 3-валентным азотом. Тем не менее чередование ординарных и кратных связей в фосфонитрилах отсутствует (табл. 7).

1. Фосфонитрилы с однородными заместителями у атомов фосфора (XXXI—L) **

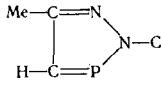
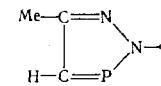
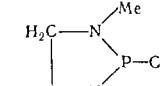
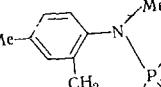
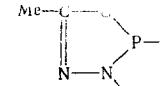
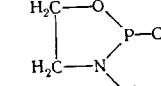
В случае однородных заместителей у всех атомов фосфора связи PN в цикле эквивалентны по длине, которая, особенно в более сложных циклах при числе звеньев $n > 4$, существенно меньше длины связей $\begin{array}{c} | \\ =P-N \\ | \end{array}$ (1,60—1,71 Å) и даже $\begin{array}{c} | \\ -P=N- \\ | \end{array}$ (до 1,64 Å) в ациклических структурах¹¹. На длине кольцевых связей PN определенно оказывается влияние заместителей у атомов Р. Если в тримерах это мало заметно (средняя $r(PN)$ сохраняется в пределах $1,58 \pm 0,02$ Å), то в тетрамере-октафориде (XLIII) $r(PN) = 1,507$ Å и в пентамере-декахло-

* Аномальные значения длины связей PN найдены в исследованной рентгенографической структуре катиона $Cl_4P(NCH_3)_2C^{\oplus}Cl^-$ — плоской 4-членной кольцевой системе с гексакоординационным фосфором⁵⁹. Величина обеих связей PN — аксиальной ($1,91 \pm 0,04$ Å) и экваториальной ($1,85 \pm 0,06$ Å) — существенно больше суммы ковалентных радиусов с поправкой на гетерополярность (1,75 Å). То же может быть сказано и о внешекольцевых связях PCl (2,15+0,02 и 2,09±0,02 Å), найденных в этой структуре.

** Сюда же отнесены и симметричные фосфонитрилы с негеминальными заместителями (XL, XLV и XLVI).

ТАБЛИЦА 6

Фосфадиазолы, фосфооксдиазолы и оксаfosфадиазолы

Соединения	Конформация цикла	Внутрициклич. связи		Внециклич. связи		Внутрициклич. вал. углы		Внециклич. вал. углы		Метод	Ссылки на литературу
		тип связи	длина связи, Å	тип связи	длина связи, Å	угол	величина, град.	угол	величина, град.		
	Плоский	$=P_u-N_u$ $-P_u=C_u$	1,68 (0,01) 1,75 (0,01)	—	—	NPC PNN	89,0 (1,5) 115,0 (2,5)	—	—	Эл. диф.	52
	То же	$=P_u-N_u$ $-P_u=C_u$	1,65 (0,03) 1,75 (0,03)	—	—	NPC PNN	92 110 (принято)	—	—	То же	53
	«Конверт»	$>P_u-N_u$	1,68 (принято)	$>P_u-Cl$	2,19 (0,02)	NPN PNC CCN	89,3 113,7 (1,0) 106,2 (1,5)	NPCI	102 (2)	» »	54
	Неплоский	$=P_u-N_u$	1,644 (0,006)	$=P_u-Cl$ $-P_u=O$	2,069 (0,003) 1,492 (0,005)	NPN PNC	108,3 (0,3) 120,1 (средн.)	NPCI NP=O ClP=O	103,0 (средн.) 115,8 (средн.) 109,2 (0,2)	Рентг.	55
	«Конверт»	$>P_u-N_u$ $>P_u-O_u-$	1,70 (0,015) 1,60 (0,015)	$>P_u-Cl$	2,470 (0,005)	NPO PNN POC	95 108 105,5	NPCI= =OPCl	101 (1)	Эл. диф.	56
	То же	$>P_u-N_u$ $>P_u-O_u-$	1,692 (0,013) 1,622 (0,013)	$>P_u-Cl$	2,474 (0,009)	NPO POC CCO=CCN PNC	93,9 115,6 107,8 (1,0) 112,7 (1,0)	NPCI OPCl	101,2 (1,5) 98,1 (1,5)	То же	57

(NPPh ₂) ₃ (XXXI)	«Kpecchio» (carbo)	1,597 (0,006)		1,804 (0,007)	NPN	117,8 (0,4)	CPC	103,8 (0,3)	Peltfr.	72	
(NP(-N=C=S)₂)₃(XXXII)	«Hettrock»	1,58 (0,05)		1,63 (0,01)	NPN	119 (3) (4)	NPN	100 (1) 149 (2)	To kke	73	
[NP(Oph) ₂] ₃ (XXXIII)	Hettrock.	1,575 (0,002)		1,582 (0,002)	NPN	117,3 (0,2)	OPO	98,4	»	74	
[NP(OC ₆ H ₄) ₂] ₃ (XXXIV)	«Bathra» (carbo)	1,572 (0,006)		1,584 (0,005)	NPN	118,4 (0,25)	OPO	102,7 (0,25)	»	75	
(NPO ₂ C ₆ H ₄) ₃ (XXXV)	Hettrockin	» «	1,576 (0,002)	To kke	1,598	NPN	119	122	(OPO) ^u	97	76
(NPF ₂) ₃ (XXXVIa)	To kke	» «	1,586 (0,013)		1,548 (0,012)	NPN	120,0 (1pn-)	FPF	98,8 (3,0)	»	77
(NPF ₂) ₃ (XXXVIb)	» «	» «	1,560 (0,012)	To kke	1,521 (0,012)	NPN	119,4 (0,9)	FPF	99,1 (0,7)	Peltfr.	78
(NP(Cl) ₂) ₃ (XXXVIIa)	«Kpecchio» (carbo)	» «	1,582 (0,005)		2,006 (0,003)	NPN=PNP	119,7 (0,2)	CIPCI	101,5 (1,5)	3a.	79

A. фокусність при симетричній армії фокуса

(NPCl ₂) ₃ (XXXVII)	To kce	« « 1,581 (0,003)	« « 1,993 (0,002)	To kce	1,576 (0,008)		2,162 (0,004)	NPN	118,5 (0,6)	BpBr	121,4 (0,6)	NPCl	108,9 (0,3)	PbHtr.	80		
(NPBr ₂) ₃ (XXXIII)	To kce	« « 1,581 (0,003)	To kce	1,993 (0,002)	To kce	1,576 (0,008)		2,162 (0,004)	NPN	118,5 (0,6)	BpBr	121,4 (0,6)	NPCl	108,9 (0,3)	PbHtr.	81	
(NPM ₂) ₄ (XXXIX)	«ceffijo»	« « 1,596 (0,005)				1,805 (0,008)		NPN	119,8 (0,3)	CGC	104,1 (0,3)		108,0 (0,3)	« «	82		
[NP(NMe ₂) ₂] ₄ (XL)	To kce	« « 1,578 (0,01)				1,679 (0,01)		NPN	120,1 (0,5)	NPN	133,0 (0,6)	NPN	119,1 (0,6)	CNG	116,0 (0,6)	« «	83
N ₄ P ₄ Ph ₄ (NMe) ₄ (XLI)	«Kpecchio»	« « 1,59 (0,01)				1,81 (0,01)		NPN	120 (0,01)	CpN	128 (cpeHr.)	CpN	106,0 (0,5)	« «	84		
[NP(OMe) ₂] ₄ (XLII)	«Ceaffijo»	« « 1,570 (0,01)				1,581 (0,01)		NPN	121,0 (0,6)	OPo	132,2 (0,7)	OPo	105,5 (0,5)	« «	85		
(NPF ₂) ₄ (XLIII)	UJocerhi	« « 1,507 (0,017)				1,514 (0,015)		NPN	122,7 (1,4)	FpF	108,0 (1,0)	« «	99,9 (1,0)	« «	86		
(NPCl ₂) ₄ (XLIVa)	«Bahaha»	« « 1,570 (0,01)				1,589 (0,004)		NPN	121,2 (0,5)	CIPCl	102,8 (0,2)	CIPCl	101,4 (0,1)	PbHtr.	87		

ТАБЛИЦА 7 (продолжение)

Соединения	Конформация цикла	Внутрициклические связи		Внешциклические связи		Внутрициклические вал. углы		Внешциклические вал. углы		Метод	Коэффициенты
		тип связи	длина связи, Å	тип связи	длина связи, Å	угол	величина град.	угол	величина град.		
(NPCl ₂) ₄ (XLIV6) (T-форма)	«Кресло»		1,559 (0,012)	То же	1,992 (0,004)	NPN PNP	120,5 (0,7) 135,6 (средн.)	CIPCI CIPN	103,4 (0,2) 108 (средн.)	Рентг.	88
N ₄ P ₄ Ph ₄ Cl ₄ [*] (XLV) <i>транс</i> -изомер	«Кресло»	» »	1,57 (средн.)		1,783 (0,010) 2,042 (0,004)	NPN PNP	121,2 (0,5) 137,4 (0,5)	CIPC	103,0 (0,5)	» »	89
(NPCl ₂) ₅ (XLVII)	Близко к плоскому	» »	1,521 (0,02)	То же	1,961 (0,01)	NPN PNP	118,3 (1,0) 148,6 (1,5)	CIPCI CIPN	102,2 (0,5) 108,7 (средн.)	» »	90
[NP(NMe ₂) ₂] ₆ (XLVIII)	«Ванна»	» »	1,563 (0,01)		1,669 (0,01)	NPN PNP	120,0 (0,5) 147,5 (0,7)	NPN PNC CNC N _u PN	102,9 (0,5) 120,1 (0,8) 143,0 (1,0) 108,2 (средн.)	» »	91
[NP(OMe) ₂] ₈ (XLIX)	Из двух сегментов, плоских и параллельных	» »	1,561 (0,005)		1,576 (0,005)	NPN PNP	116,7 (средн.) 136,7 (средн.)	OPO POC N _u PO	101,3 (средн.) 120,6 (0,4) 109,4 (средн.)	» »	92
(NCPI ₂) _∞ (L)	Плоские волокна	» »	1,60			NPN PNP	119 127			» »	93

Б. Фосфонитрилы с неоднородными заместителями у атомов фосфора

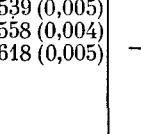
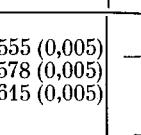
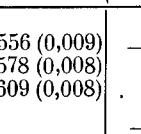
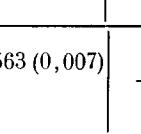
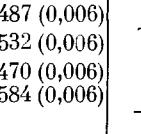
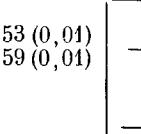
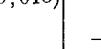
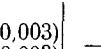
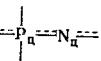
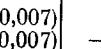
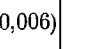
$N_3P_3Ph_2F_4$ (LI)	«Ванна» (слабо)	» »	$\begin{cases} 1,539 (0,005) \\ 1,558 (0,004) \\ 1,618 (0,005) \end{cases}$		1,79 (0,01) 1,526 (0,005)	NPN PNP	$\begin{cases} 115,5 (0,3) \\ 120,6 (0,3) \\ 120,5 (0,2) \end{cases}$	CPC NPC FPF NPF	107,9 (0,3) 108,4 (0,3) 96,9 (0,2) 109,4 (0,3)	Рентг.	94
$N_3P_3Ph_2Cl_4$ (LII)	«Кресло» (слабо)	» »	$\begin{cases} 1,555 (0,005) \\ 1,578 (0,005) \\ 1,615 (0,005) \end{cases}$		1,788 (0,006) 1,998 (0,002)	NPN PNP	$\begin{cases} 115,2 (0,3) \\ 119,7 (0,3) \\ 119,2 (0,3) \\ 122,0 (0,3) \end{cases}$	CPC CIPCI	104,4 (0,3) 100,3 (0,1)	»	95
$N_3P_3Ph_4Cl_2$ (LIII)	«Ванна» (слабо)	» »	$\begin{cases} 1,556 (0,009) \\ 1,578 (0,008) \\ 1,609 (0,008) \end{cases}$		1,792 (0,011) 2,017 (0,005)	NPN PNP	$\begin{cases} 115,5 (0,4) \\ 120,7 (0,5) \\ 121,4 (0,5) \\ 124,9 (0,5) \end{cases}$	CPC CIPCI	104,4 (0,5) 98,5 (0,2)	»	96
$N_3P_3Cl_5F$ (LIV)	Плоский	» »	1,563 (0,007)		1,963 (0,005) (средн.)	NPN PNP	$\begin{cases} 118,5 (0,5) \\ 121,9 (0,4) \end{cases}$	HalPHal NPHal	100,5 (0,2) 108,9 (0,4)	»	97
$N_4P_4Me_2F_6$ (LV)	«Седло»	» »	$\begin{cases} 1,487 (0,006) \\ 1,532 (0,006) \\ 1,470 (0,006) \\ 1,584 (0,006) \end{cases}$		1,481 (0,009) 1,794 (0,008)	NPN PNP	$\begin{cases} 125,4 (0,5) \\ 116,9 (0,5) \\ 145,0 (0,5) \end{cases}$	FPF CPC FPN CPN	93,7 (0,5) 105,7 (0,6) 107,9 (0,5) 108,4 (0,4)	Рентг.	98
$N_4P_4Me_4F_4$ (LVI)	«Седло»	» »	$\begin{cases} 1,53 (0,04) \\ 1,59 (0,04) \end{cases}$		1,52 (0,01) 1,81 (0,01)	NPN PNP	$\begin{cases} 125,9 (0,9) \\ 117,5 (0,5) \\ 134,6 (0,7) \end{cases}$	FPF CPC FPN CPN	96,7 (1,2) 106,9 (0,7) 108 (средн.) 108 (средн.)	»	99

ТАБЛИЦА 7 (продолжение)

Соединения	Конформация цикла	Внутрициклические связи		Внешциклические связи		Внутрициклические вал. углы		Внешциклические вал. углы		Метод	Ссылки на литературу
		тип связи	длина связи, Å	тип связи	длина связи, Å	угол	величина, град.	угол	величина, град.		
В. Дифосфатриазины и фосфатриазины											
NPCl ₂ (NSOCl) ₂ (LVII)	«Кресло»	»	»	1,585 (0,013)		1,957 (0,006)	NPN PNS	115,3 (0,7) 122,5 (0,8)	CIPCI NPCI	104,4 (0,3) 109,2 (0,5)	Рентг. 100
(NPPh ₂) ₂ NCMe (LVIII)	«Скрученная «ванна»	»	»	{1,597 (0,003) 1,620 (0,003)}		1,801 (0,002)	PNP PNP PNC	116,5 (0,2) 115,4 (0,2) 119,9 (0,2)	CPC NPC	105,4 (0,2) 108,5 (средн.)	» 101
(NPPh ₂) ₂ NCNMe ₂ (LIX)	То же	»	»	{1,597 (0,002) 1,608 (0,002)}	То же	1,802 (0,002)	NPN PNP PNC	117,1 (0,1) 115,4 (0,1) 120,9 (0,1)	CPC NPC	104,1 (0,1) 108,1 (средн.)	» 102
Г. Структуры, осложненные дополнительными ковалентными связями у атома азота											
[NP(Me) ₂ H]CuCl ₃ (LX)	«Ванна»	»	»	{1,56 (0,02) 1,60 (0,02) 1,63 (0,02) 1,67 (0,02)}		1,78 (0,03)	NPN PNP	{115 (1,5) 113 (1,5) 129 (средн.)}	CNC	106,6 (средн.)	» 103
N ₇ P ₆ Cl ₆ (LXI)	Конденсированная структура, неплоская			{1,572 (0,007) 1,559 (0,007)}		{1,980 (0,004) 2,004 (0,004)}	N=P=N N=P=N PNP	116,9 110,7 125,5	CIPCI NPCI NPN	101,6 (0,1) 109,3 (0,3) 113,1 (0,4)	» 104

* Каждый из атомов фосфора в цикле имеет два различных заместителя.

риде (XLVII) $r(PN) = 1,521 \text{ \AA}$ — намного выходят из интервала остальных значений. Хотя величина внутрикольцевых валентных углов атома фосфора изменяется в этих структурах сравнительно мало ($117\text{--}123^\circ$), эти изменения также связаны со свойствами заместителей. Большой угол NPN имеет место в том случае, когда заместителями являются атомы галогенов. Интервал изменения углов PNP значительно шире ($120\text{--}149^\circ$). Постепенное увеличение углов PNP происходит по мере усложнения циклов вплоть до гексамеров, но в дальнейшем величина этих углов, по-видимому, начинает уменьшаться. Сколько-нибудь систематического влияния свойств внекольцевых заместителей на величину углов PNP отметить не удается.

Интересно, что соотношение величины интервалов изменения углов NPN и PNP в фосфонитрилах противоположно соотношению величины интервалов изменения углов BPB и PBP в фосфинборинах (см. выше).

Конформации фосфонитрильных кольцевых систем в определенной степени зависят от количества звеньев PN. Тримеры (XXXI—XXXVIII) имеют плоские или почти плоские конформации циклов, причем средний внутрикольцевой угол всегда близок к 120° . Как правило, отклонения от идеальной симметрии D_{3h} минимальны: выход атомов цикла из плоскости обычно не превышает $0,07 \text{ \AA}$. Лишь дважды найдены более сильные искажения. В XXXII пять атомов цикла лежат в плоскости, а один из атомов N выходит из нее на $0,15 \text{ \AA}$. В XXXIII два атома N выходят из плоскости остальных атомов цикла в противоположные стороны на $0,13$ и $0,17 \text{ \AA}$. Поскольку большинство исследований выполнено рентгенографическим методом в кристаллической фазе, отклонения от плоскостности часто объясняют наличием межмолекулярных взаимодействий. Это мнение как будто бы подтверждается данными колебательных спектров растворов (XXXII)⁶⁰, а также спектров гексафторида и гексахлорида в растворах, жидкой и газовой фазах^{61, 62}, которые согласуются с симметрией D_{3h} . В случае слишком объемных заместителей у атома P искажения от плоской конформации могут быть также следствием внутримолекулярных стерических взаимодействий. Почти плоскую конформацию циклов в тримерах, а также эквивалентность внутрикольцевых связей PN иногда приводят в качестве довода в пользу ароматичности $(R_2PN)_3$ -систем⁶³.

Тетрамерные фосфонитрилы (XXXIX—XLVI) в кристаллической фазе имеют существенно неплоские кольца, за исключением октафторида (XLIII), конформация которого в кристаллической фазе имеет лишь небольшое отклонение от симметрии D_{4h} . При этом выход атомов P из условной плоскости⁶³ изменяется в зависимости от заместителей до $0,35 \text{ \AA}$, а выход атомов N — практически постоянен ($0,47\text{--}0,54 \text{ \AA}$) в этих структурах, не считая XLIII.

Необходимо отметить, что колебательные спектры октафторида в газовой и жидкой фазах⁶² интерпретировались на основе более низкой симметрии (вероятно, C_{2h}), чем спектры кристаллической фазы ($\sim D_{4h}$). Это свидетельствовало, по мнению авторов⁶², о большой гибкости фосфонитрильного кольца.

Важность роли стерических взаимодействий в определении конформации тетрамерных циклов подтверждается существованием в кристаллической фазе конфигурационных изомеров. Первый известный пример — октахлорид, имеющий две полиморфные формы (XLIV а и б) с близкими значениями длины связей и величин валентных углов: *K*-форма («ванна», симметрия близко к S_4) и *T*-форма («кресло», симметрия близко к C_{2h}). Конформация цикла (XLIV), очевидно, меняется в жидкой и газовой фазах. Колебательные спектры октахлорида в парах, жидкости

сти и двух твердых модификациях по последним данным интерпретируются, соответственно, на основе молекулярной симметрии D_{4h} , D_{2h} , S_4 и C_{2h} ⁶⁴, хотя ранее спектры газовой фазы интерпретировались на основе более низкой симметрии⁶².

Еще один пример конфигурационной изомерии — структура с симметричным негеминальным замещением у атомов фосфора $N_4P_4Ph_4Cl_4$. Для нее известны две кристаллические модификации (**XLV** и **XLVI**), молекулы в которых отличаются не только формой цикла («кресло», близко к C_{2h} , и «корона, с искажениями до C_{2v} вместо C_{4v} »), но и взаимной ориентацией заместителей у атомов Р. Если в **XLV** атомы Cl, как и Ph-группы, поочередно лежат выше и ниже кольца (*транс*-изомер), то в **XLVI** все атомы Cl лежат по одну сторону кольца (*цикло*-изомер). Так как **XLV** и **XLVI** — геометрические изомеры, то причины различия формы их циклов скорее всего стерические.

Несмотря на то, что у тетрамеров реализуются в основном неплоские конформации циклов, общей особенностью фосфонитрилов считается тенденция к плоскостности цикла. Эта тенденция конкурирует с разного рода влияниями стерического характера.

На основе анализа колебательных спектров растворов, жидкости и газовой фазы^{61, 62} для пентамера-декафторида предполагалась плоская конформация цикла (симметрия, близкая к D_{5h}), а для декахлорида — с более низкой симметрией вероятно, C_{5v} («корона»). Рентгенографически найдено, что в пентамере-декахлориде (**XLVII**) конформация цикла также очень близка к плоской: выход атомов из плоскости не более 0,2 Å. В случае симметрии D_{5h} плоскостность 10-членного кольца потребовала бы увеличения валентного угла азота до $\sim 170^\circ$ (поскольку внутрекольцевые углы атома фосфора обычно мало отличаются от 120°). Реально плоская конформация (симметрия C_{2v}) достигается благодаря образованию двумя атомами азота углов, входящих внутрь цикла («гентрант»). Вследствие этого средний угол атома азота уменьшается до 148° . Колебательные спектры пентамера-декабромида⁶⁵ свидетельствуют об искажении конформации цикла от симметрии D_{5h} , вероятно, к структуре C_{2v} , найденной для хлорида. Кольцевая система октамера (**XLIX**) состоит из двух симметрических 6-членных сегментов, лежащих в параллельных плоскостях и соединенных друг с другом PN-звеньями. Плоскостность каждого из сегментов (среднее отклонение атомов из плоскости $\sim 0,12$ Å), как и в **XLVII**, обеспечивается благодаря входящим внутрь системы атомам азота. Отклонение атомов цикла от общей плоскости тоже мало (0,26 Å).

Близкое к плоскому расположение связей PN найдено рентгенографически в структуре высокополимера (**L**). Это не противоречит данным ИК-спектров⁶⁶. Волокна $[NPF_2]_\infty$, по рентгенографическим данным, также имеют структуру плоских цепей⁶⁷. В этом случае найдено существование двух молекулярных конформеров.

Гексамер (**XLVIII**), однако, имеет сильно складчатое кольцо. Выход атомов фосфора из средней плоскости составляет 0,56 Å, а атомов азота 0,39 Å. Это рассматривается как следствие стерического взаимодействия заместителей у атома фосфора — групп NMe₂.

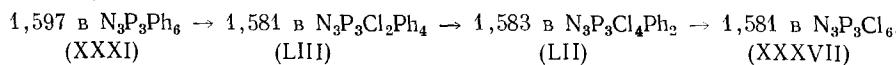
2. Фосфонитрилы с неоднородными заместителями у атомов фосфора (**LI** — **LVI**)

Неоднородность внекольцевых заместителей у атомов фосфора приводит к неравноценности длин связей PN и величин сходственных углов в цикле. Длина связей PN в каждом сегменте PNP в общем зависит от заместителей на двух крайних атомах фосфора. Со стороны атомов

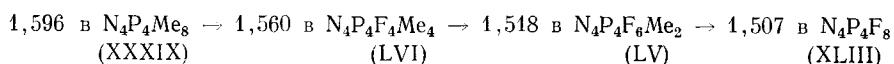
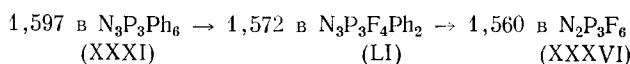
галогенов, например, $r(PN)$ несколько короче, чем со стороны углеродных групп. Это хорошо иллюстрируется результатами рентгенографического исследования молекул тримеров (в Å): **LI** (1,558 для $\equiv PF_2 \equiv N \equiv PF_2 \equiv$; 1,539 и 1,618 для $\equiv PF_2 \equiv N \equiv PPh_2 \equiv$); **LII** (1,578 для $\equiv PCl_2 \equiv N \equiv PCl_2 \equiv$; 1,555 и 1,615 для $\equiv PCl_2 \equiv N \equiv PPh_2 \equiv$) и **LIII** (1,556 и 1,609 Å для $\equiv PPh_2 \equiv N \equiv PPh_2 \equiv$; 1,578 Å для $\equiv PCl_2 \equiv N \equiv PPh_2 \equiv$).

Аналогичная закономерность найдена также в тетрамерах **LV** и **LVI**.

Увеличение относительного количества заместителей-галогенов приводит к систематическому уменьшению средней длины связей PN в цикле. Правда, у Cl-производных эти изменения, в общем, в пределах ошибки эксперимента (в Å):



Но у F-производных они проявляются достаточно явно:



Конформации циклов-тримеров, как и в рассмотренном выше случае, близки к плоским. В **LII** максимальное отклонение атомов цикла от средней плоскости не превышает 0,078 Å. В **LI** пять атомов Р и N лежат примерно в одной плоскости, а шестой — атом P, связанный с двумя Ph-группами, — выходит из этой плоскости на 0,20 Å. Противолежащий ему атом N выходит из плоскости остальных четырех атомов на 0,06 Å. Такую форму кольца можно рассматривать как слабо выраженную конформацию типа «ванна». Аналогичная конформация найдена в **LIII**.

Шестичленное кольцо становится наиболее близким к плоскому в **LIV**, где максимальное отклонение атомов Р и N из плоскости лишь 0,011 Å.

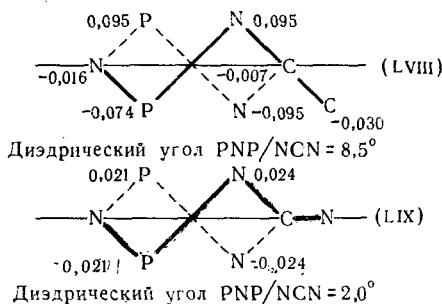
В тетрамере (**LVI**) атомы N отклоняются от плоскости атомов P на 0,48 Å. В **LV** отклонение гораздо меньше — 0,15 Å. В этом случае наблюдается корреляция между увеличением числа атомов F и тенденцией к плоскостности цикла.

3. Дифосфатриазины и фосфатриазины (**LVII** — **LIX**)

Шестичленные дифосфатриазиновые циклы N_3P_2C являются промежуточными между плоскими триазиновыми N_3C_3 -структурами и тримерными фосфонитрилами, которые, кроме гексафторида, имеют не вполне плоские конформации циклов.

Замена одного из атомов фосфора в тримере атомом углерода $=C$ вызывает, согласно рентгенографическим данным, удлинение связей PN(C) в цикле по сравнению со связями PN(P) до 1,620 Å в **LVIII** и до 1,608 Å в **LIX**. Кроме того, происходит уменьшение внутрикольцевых углов NPN и PNP по сравнению с их величинами в тримерах-фосфонитрилах. Конформации циклов в обеих молекулах найдены неплоскими, хотя рентгенографическое исследование структуры $(NPMc_2)_2NCNMe_2$

привело к противоположному выводу⁶⁸. В случае метильного производного (LVIII) выход атомов цикла из средней плоскости, достигает 0,1 Å. В случае аминопроизводного (LIX) степень складчатости цикла существенно меньше (выход атомов из средней плоскости до 0,024 Å). Однако это различие мало сказывается на величине геометрических параметров кольца.



Цикл в **LVII** также имеет неплоскую конформацию типа «кресло», несколько искаженную вследствие, как полагают, межмолекулярных взаимодействий в кристаллической фазе.

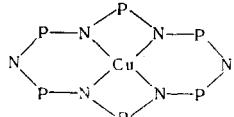
4. Структуры, осложненные дополнительными ковалентными связями у атомов N (LX и LXI)

В **LX** протон и группа CuCl₃ ковалентно связаны с противолежащими в 8-членном цикле атомами N, которые становятся таким образом трехкоординационными*. Это вызывает существенное удлинение ближайших кольцевых связей PN. Различные по длине связи PN расположены в цикле симметрично парами, причем влияние протона на их длину ока-

* В противоположность **LX** комплекс $[(\text{NPMc}_2)_4\text{H}^+]\text{CoCl}_4^{2-}$ представляет собой ионную структуру⁶⁹. В каждом из двух ее циклических катионов возмущающим фактором является лишь протон, связанный с одним из атомов N. Интересно отметить, что циклы имеют различные конформации. Один из них — ту же, что **LX** («ванна»), причем выход атомов N из средней плоскости больше, чем атомов P (0,59 и 0,40 Å). Другой имеет конформацию типа «седло», где атомы P в пределах 0,02 Å находятся в одной плоскости, а атомы N располагаются поочередно выше и ниже ее на расстоянии ~0,61 Å. Несмотря на это, изменение длины связей PN в обоих циклах происходит одинаково: средняя длина каждой пары связей не зависит от конформации. Начиная от протонированного атома N наиболее длинная из связей PN сменяется самой короткой, затем более длинная сменяется несколько более короткой: 1,695; 1,538; 1,614 и 1,582 ($\pm 0,015$) Å. Величины остальных параметров близки к найденным в **LX**.

В тримерном катионе N₃P₃Cl₂(NH-i-Pr)₄H⁺⁷⁰ протонирование цикла также оказывает заметное влияние на величину кольцевых связей и углов. Изменение длины связей PN в цикле, начиная от протонированного атома N, происходит следующим образом: 1,666; 1,583; 1,558 ($\pm 0,005$) Å. Наиболее короткие из них находятся около группы PCl₂, т. е. неоднородность заместителей при атомах P, по-видимому, также сказывается на величине параметров кольца. Длина внекольцевых связей $r(\text{PN}) = 1,609(5)$ и $r(\text{PCl}) = 2,000(3)$ Å. Цикл имеет искаженную конформацию типа «ванна» с отклонением атомов N и P от средней плоскости до 0,09 Å.

В гексамерном циклическом катионе [N₆P₆(NMe₂)₄]₁₂CuCl]⁷¹ атом меди связан ковалентно, помимо атома Cl, с четырьмя кольцевыми атомами N (общая симметрия $\sim C_2$). Это приводит к тому, что в кольцевой системе имеются два типа связей PN

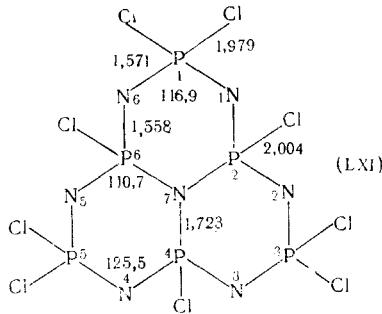


с двух- и трехкоординационными атомами N: 1,55 и 1,62 ($\pm 0,02$) Å. Средние внутренние углы атомов N и P уменьшаются по сравнению с найденными в исходной структуре (XLVIII) до 133,6(1,3) $^\circ$, 107,5(1,1) $^\circ$ против 147,5 и 120,0 $^\circ$.

зывается более сильным, чем влияние группы CuCl_3 : соответственно 1,67; 1,56; 1,60; и 1,63 Å. Валентные углы атомов P существенно отличаются от углов в исходном соединении (XXXIX): средний угол NPN равен 114° по сравнению с $119,8^\circ$ в последнем, внекольцевой СРС $106,6^\circ$ против 104° . Ни в одной фосфонитрильной структуре в отсутствие искажающих ее симметричность факторов внутрикольцевые углы NPN не отличаются сильно от 120° , а внекольцевые ХРХ, как правило, не превышают 104° .

Конформация цикла в LX неплоская («ванна»). Так же как и в других тетрамерных структурах (см. выше) выход атомов N из средней плоскости несколько больше, чем атомов P (0,55 и 0,48 Å).

В конденсированной циклической структуре (LXI) особый интерес вызывают геометрические параметры центрального фрагмента с трехкоординационным центральным атомом N. Средняя длина трех связей PN, образованных этим атомом, равна 1,723 Å, т. е. больше, чем средняя длина внекольцевых связей PN в фосфонитрилах, а также внутрикольцевых связей в циклофосфазанах с тетракоординационным фосфором (см. ниже). При этом центральный атом N почти колланарен с соседними атомами P (отклоняется из их плоскости лишь на 0,04 Å), в то время как в двух последних случаях атомы N имеют менее плоские конфигурации связей. Увеличение длины связей PN при сохранении близкой к плоской конфигурации связей атома N отмечалось также в обзоре о молекулярных структурах ациклических соединений фосфора¹¹.



Три пятиатомных сегмента в LXI (без атома N₇) почти плоские (среднее отклонение 0,06 Å), но в целом молекула неплоская; средний диэдрический угол типа N₁P₂N₂/P₂P₄P₆ равен 49° .

VIII. ЦИКЛОФОСФАЗАНЫ (LXII—LXVII)

В отличие от фосфонитрилов кольцевые системы фосфазанов содержат трехкоординационный азот и являются насыщенными. Из соединений этого класса исследованы структуры с тетра- и пентакоординационным фосфором (табл. 8).

В первом случае имеются рентгенографические данные для димера (LXII) и тримера (LXIII)*. Кольцевые связи PN каждой из молекул

* Кроме того, имеются данные о строении циклических фосфазан-анионов $(\text{HNPO}_2)_n^-$, где $n=3$ или 4. Эти структуры отличаются от неионизированных фосфазанов тем, что внекольцевые связи РО в них равноценны. Рентгенографически показано^{105–107}, что кольцевые связи PN фосфазан-анионов эквивалентны (1,66–1,68 Å). Внутрикольцевые углы NPN ($104,5^\circ$ в тримере¹⁰⁵ и $107–108^\circ$ в тетрамерах^{106, 107}) значительно меньше, чем в фосфонитрилах.

Шестичленный цикл в тримере имеет симметрию C_{3v} (конформация «кресло»), что подтверждается колебательными спектрами кристаллических структур и растворов^{108, 109}. Весьма интересен факт существования конформационной изомерии 8-членных циклов. По рентгенографическим данным^{106, 107} и из колебательных спектров кристаллических структур^{110, 111} для тетрамерных анионов найдены конформации типа «кресло» (C_{2h}), «ванна» (S_4) и «седло» (D_{2d}), причем различия в конформациях не сказываются на величине геометрических параметров. Неплоскость цикла в тетрамерных фосфазан-анионах, по-видимому, выше, чем в тетрамерных фосфонитрилах. В одной из структур, имеющей конформацию «ванна»¹⁰⁶, выход из условной плоскости⁸³ атомов фосфора $\Delta P=0,42$ Å и азота $\Delta N=0,71$ Å больше, чем в тетрамерах-фосфонитрилах (см. выше).

ТАБЛИЦА 8

Циклофосфазаны *

Соединение	Конформация цикла	Внутрициклические связи		Внешциклические связи		Внутрициклические валентные углы		Внешциклические валентные углы		Метод	Ссылки на литературу
		тип связи	длина связи, Å	тип связи	длина связи, Å	угол	величина угла, град.	угол	величина угла, град.		
[ClP(=S)NMe] ₂ (LXII)	Плоский		1,67		1,93	NPN	84,0	NPCl=N ₂ =S	114,7	Рентг.	118
					1,93	PNP	96,0	ClP=S	111,5		
[MeOP(=O)NMe] ₃ (LXIII)	Скрученная «ванна»	То же	1,664 (0,011)		1,564 (0,011)	NPN	105,2(0,6)	NP=O OP=O	113,5 (0,7) 116,1 (0,7)	То же	119
					1,453 (0,012)	PNP	121,7(0,6)	OPN POC	103,7 (0,7) 119,3 (1,0)		
(F ₃ PNMe) ₂ (LXIV)	Плоский	(P ₄ N ₄) _a	1,735	(P ₄ F) _a	1,605	NPN	77,9	F _a PN ₉ F _a PF ₉	99,1 88,5	Эл. диф.	120
		(P ₄ N ₄) ₉	1,595	(P ₄ F) ₉	1,570	PNP	102,1	N _a PN ₉ F ₉ PF ₉ N ₉ PF ₉	92,0 103,9 127,5		
(PhF ₂ PNMe) ₂ (LXV)	То же	(P ₄ N ₄) _a	1,78 (0,02)	(P ₄ F) _a	1,62 (0,02)	NPN	80,6	F _a PN ₉ F _a PF ₉	92,5 87,0	Рентг.	121
		(P ₄ N ₄) ₉	1,64 (0,02)	(P ₄ F) ₉ (P ₄ C) ₉	1,57 (0,02) 1,79 (0,02)	PNP	99,4	F _a PC ₉ N _a PF ₉ N _a PC ₉ N ₉ PF ₉ N ₉ PC ₉ F ₉ PC ₉	91,8 91,7 97,9 128 122 109		

$(Cl_3PNMe)_2$ (LXVIa)	» »	$(P_uN_u)_a$ $(P_uN_u)_s$	1,769 (0,007) 1,635 (0,007)	$(P_uCl)_a$ $(P_uCl)_s$	2,133 (0,003) 2,026 (0,004)	NPN PNP	80,5 (0,4) 99,5 (0,4)	Cl_3PCl_3 Cl_3PN_3 X_aPX_3	122
$(Cl_3PNMe)_2$ (LXVII)	» »	$(P_uN_u)_a$ $(P_uN_u)_s$	1,776 (0,01) 1,629 (0,01)	$(P_uCl)_a$ $(P_uCl)_s$	2,152 (0,005) 2,020 (0,005)	NPN PNP	81,7 (0,5) 98,3 (0,5)	Cl_aPN_3 Cl_aPCl_3 N_aPCl_3 Cl_3PCl_3 N_3PCl_3	123
$P_4Cl_8(NMe)_6$ (LXVII)	» »	$(P_uN_u)_a$ $(P_uN_u)_s$	1,74 (средн.) 1,66 (средн.)	$(P_uCl)_a$ $(P_uCl)_s$	2,46 { 2,05 2,40 }	NPN PNP	80,6 99,4	»	124

* Индексы «а» и «с» соответствуют аксиальной и экваториальной связям тригонально-бипирамидальной структуры.

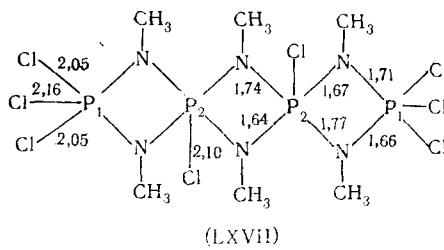
равноценны. Их средняя длина (1,67 Å) на ~0,1 Å больше, чем в фосфонитрилах, где ту же длину кольцевые связи PN имеют лишь в структурах, осложненных дополнительными связями у атомов N (см. выше). Эта величина сравнима с длиной ординарных связей PN, образованных тетракоординационным фосфором в ациклических структурах (1,60—1,71 Å)¹¹. Конфигурация связей атома азота при этом плоская.

Характерно также, что внутренкольцевые углы атома фосфора в LXIII (105,2°) существенно меньше, чем внекольцевые OP=O (116,1°), тогда как в фосфонитрилах имеет место обратное соотношение величины углов NPN в цикле (115—122°) и внекольцевых XPX (97—108°). Кольцевая система димера (LXII) является плоской. Однако в молекуле тримера (LXIII) цикл имеет не-плоскую конформацию типа «ванна» с симметрией, приближающейся к C_s . Противолежащие атомы N и P выходят из плоскости остальных четырех атомов цикла на ~0,54 Å. Две из внекольцевых MeO-групп лежат в этой молекуле по одну сторону кольца, а третья — по другую. Изучение дипольных моментов димеров с тетракоординационным фосфором свидетельствует о возможности геометрической (*цистранс*) изомерии взаимного расположения внекольцевых заместителей у атома P¹¹².

В димерах-циклофосфазанах с пентакоординационным фосфором (LXIV—LXVII) ближайшее окружение каждого из атомов P образует искаженную тригональную бипирамиду. По рентгенографическим и электронографическим данным кольцевые связи PN не равноценны: один из атомов N является аксиальным, а другой — экваториальным. Экваториальные связи PN (~1,63 Å) короче связей PN в фосфазанах с тетракоординационным фосфором. Средняя длина аксиальных связей PN (1,74—1,78 Å) несколько больше суммы ковалентных радиусов с поправкой на гетерополярность по Шомейкеру — Стивенсону (1,75 Å). Конфигурация связей

атомов N плоская. Интересно отметить, что в случае F-производных (LXIV) и (LXV) не применимо эмпирическое правило, согласно которому в аксиальном положении тригональной бипирамиды замещенных фторофосфоранов должны оставаться атомы F^{113, 114}.

Конформация 4-членного цикла в димерах с пентакоординационным Р — плоская. Это подтверждается в случае LXIV данными колебательных спектров растворов^{115, 116}, а также жидкого вещества и паров¹¹⁷. Характерно, что внутрикольцевой угол NPN меньше, чем PNP. Конденсированная структура (LXVII) содержит три плоских четырехчленных цикла. Межатомные расстояния и углы вокруг P₁ в значительной степени соответствуют найденным в LXVI. Тригональная бипирамида около P₂ исказена значительно больше, так как P₂ одновременно участвует в двух циклах.



(LXVII)

IX. ЦИКЛИЧЕСКИЕ ФОСФИТЫ (LXVIII—LXXI) И ФОСФАТЫ (LXXII—LXXXIV)

В циклофосфитах длина связей PO больше, а углы OPO меньше соответствующих кольцевых параметров в циклофосфатах (табл. 9), подобно тому, как это имеет место в соединениях с открытой цепью¹¹.

Однако в кольцевых структурах величина геометрических параметров зависит от размеров кольцевой системы. В 5-членных циклах (LXVIII—LXX) и (LXXII—LXXIV) внутрикольцевые углы OPO и ROC существенно меньше (на 5—10°), чем в аналогах с открытой цепью. Наоборот, внекольцевые углы OPO и ROC в LXXII—LXXIV имеют величину, характерную и для ациклических эфиров. Шестичленные циклы LXXI; LXXV—LXXXIV проявляют большое сходство с ациклическими структурами в отношении величины рассматриваемых параметров. Следует также отметить, что внекольцевые связи PCl в циклофосфитах существенно длиннее, чем в молекулах PCl₃ или MeOPCl₂ (на 0,05—0,08 Å)¹¹, но не в такой мере, как в рассмотренных выше структурах оксафосфадиазола и т. д. Длина связи PBg в 6-членном циклофосфате на 0,03 Å больше, чем в POBr₃¹¹.

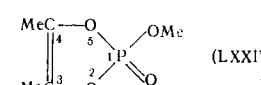
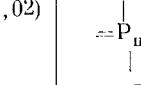
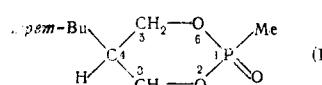
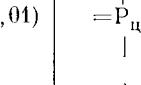
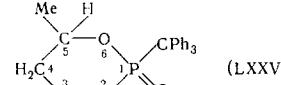
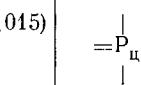
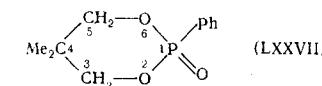
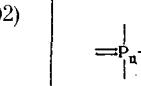
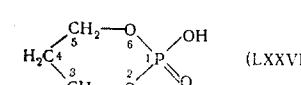
По электронографическим и рентгеноструктурным данным кольцевые фосфиты и фосфаты имеют, как правило, неплоские конформации циклов. Исключение представляет лишь LXXIV, где 5-членный цикл с тетракоординционным фосфором и одной кратной связью найден плоским. 5-членные циклофосфиты имеют конформацию типа «конверт» (с аксиальной внекольцевой связью PCl) или «скрученный конверт» («полукресло»). Величина диэдрического угла OPO/OCCO, характеризующего в случае конформации «конверт» выход атома P из плоскости остальных атомов цикла, составляет 26° в LXVIII и 24,8° в LXX. В неплоских 5-членных циклофосфатах найдены диэдрические углы O₂PO₅/O₂C₃O₅=10,9 и O₂PO₅/O₂C₄O₅=1,8° (LXXII, искаженная конформация «конверт») и, соответственно, 12,2 и 12,1° (LXXIII, конформация «полукресло»). Единственное пока исследование 6-членного циклофосфита

ТАБЛИЦА 9

Циклические фосфиты и фосфаты

Соединение	Конформация цикла	Внутрициклические связи		Внешциклические связи		Внутрициклические вал. углы		Внешциклические вал. углы		Метод	Ссылки на литературу
		тип связи	длина связи, Å	тип связи	длина связи, Å	угол	величина, град.	угол	величина, град.		
(LXVIII)	«Конверт»	$\text{>P}_{\text{u}}-\text{O}_{\text{u}}$	1,631(0,007)	$\text{>P}_{\text{u}}-\text{Cl}$	2,405 (0,007)	OPO POC	95,7 110,6	OPCl	99,6(0,5)	Эл. диф.	125
(LXIX)	«Полукресло»	То же	1,630(0,01)	То же	2,093 (0,009)	OPO POC	95,9(2,0) 112,0	То же	103,2 (0,6)	То же	126
(LXX)	«Конверт»	» »	1,65(0,03)	» »	2,406 (0,008)	OPO POC	99,0(1,0) 104,6(1,0)	» »	101,6(2,0)	» »	127
(LXXI)	«Кресло»	» »	1,63 (принято)	» »	2,428 (0,008)	OPO POC	102,6(3,0) 120,1(1,0)	» »	100,8(1,8)	» »	128
(LXXII)	«Конверт» (искажен)	$\text{---P}_{\text{u}}-\text{O}_{\text{u}}-$	1,585(0,01)	$\text{=P}_{\text{u}}-\text{O}$ $\quad \quad $ $\quad \quad \text{---P}_{\text{u}}=\text{O}$ $\quad \quad $	1,54(0,01) 1,45(0,01)	OPO POC	98,1(0,5) 113,4(0,8)	POC $\text{O}_{\text{u}}\text{P}=\text{O}$ $\text{OP}=\text{O}$ $\text{O}_{\text{u}}\text{PO}$ 108,6(0,9) 108,3 (средн.)	119,7(1,1) 116,5(0,8)	Рентг.	129, 130
(LXXIII)	«Полукресло»	То же	1,58(0,01)	$\text{=P}_{\text{u}}-\text{O}$ $\quad \quad $ $\quad \quad \text{---P}_{\text{u}}=\text{O}$ $\quad \quad $	1,56(0,01) 1,44(0,01)	OPO POC	98,4(0,5) 112,1(0,8)	POC $\text{O}_{\text{u}}\text{P}=\text{O}$ $\text{OP}=\text{O}$ $\text{O}_{\text{u}}\text{PO}$ 112,6(0,6) 105,6(0,7)	123,4(0,9) 116,6(0,6)	То же	131

ТАБЛИЦА 9 (продолжение)

Соединение	Конформация цикла	Внутрициклические связи		Внешциклические связи		Внутрициклические вал. углы		Внешциклические вал. углы		Метод	Ссылки на литературу
		тип связи	длина связи, Å	тип связи	длина связи, Å	угол	величина, град.	угол	величина, град.		
	Плоский	» »	1,58(0,02)		1,53(0,02) 1,38(0,03)	OPO POC	98,5(0,6) 108,0(1,5)	POC O_пP=O OP=O O_пPO	122,9(0,9) 116,2(0,7) 109,5(0,8) 107,9(0,7)	Рентг.	132
	«Крес-ло»	» »	1,57(0,01)		1,81(0,03) 1,48(0,01)	OPO POC	104,4(0,4) 120,0(0,8)	O_пP=O CP=O O_пPC	113,1(0,5) 108,7(0,5) 108,7(0,5)	»	133
	То же	» »	1,579(0,015)		1,860 (0,025) 1,469 (0,024)	OPO POC	104,6(0,8) 127,7(1,2)	O_пP=O CP=O O_пPC	113,2(1,1) 113,1(1,1) 106,0(0,9)	»	134
	» »	» »	1,55(0,02)		1,82(0,02) 1,47(0,02)	OPO POC	106,2(0,8) 119,9(1,5)	O_пP=O CP=O O_пPC	112,5(0,9) 111,7(0,9) 107,2(0,9)	» »	135
	«Крес-ло»	—P_п—O_п—	1,57(0,03)		1,55(0,03) 1,51(0,03)	OPO POC	104,6(0,5) 118,9(1,1)	O_пP=O OP=O O_пPO	110,2(0,6) 116,6(0,7) 107,3(0,7)	Рентг.	136

 (LXXXIX)	To же	To же	1,581(0,012)	$\begin{array}{c} \\ =P_u-O- \\ \\ -P_u=O \end{array}$	1,542 (0,014) 1,457 (0,014)	OPO POC	106,4(0,8) 116,0(1,2)	$O_uP=O$ $OP=O$ O_uPO	111,3(0,8) 117,8(0,8) 104,7 (средн.)	To же	137
 (LXXX)	»	»	1,565(0,01)	$\begin{array}{c} \\ -P_u-O- \\ \\ -P_u=O \end{array}$	1,59(0,01) 1,48(0,01)	OPO POC	106,6(0,6) 117,6(0,9)	$O_uP=O$ $OP=O$ O_uPO	121,3(0,9) 114 114 104,5	»	138
 (LXXXI)	Би-цикл, «ванна»	»	1,57(0,02)	$\begin{array}{c} \\ -P_u=O \end{array}$	1,46(0,02)	OPO POC	103,7(0,6) 115,2(1,i)	$O_uP=O$	115,0(1,4)	»	139
 (LXXXII)	«Крес- ло»	»	1,555(0,013)	$\begin{array}{c} \\ =P_u-Br \\ \\ -P_u=O \end{array}$	2,171 (0,06) 1,443 (0,016)	OPO POC	104,9(0,7) 120,5(1,2)	$O_uP=O$ $BrP=O$ O_uPBr	115,0(1,0) 111,5(0,7) 104,8(0,5)	»	140
 (LXXXIII)	«Крес- ло»	«Крес- ло»	1,562(0,01)	$\begin{array}{c} \\ -P_u-O_u- \\ \\ -P_u-B- \\ \end{array}$	1,562 (0,01) 1,879 (0,017)	OPO POC	105,1(0,6) 119,3(0,9)	O_uPB OPB O_uPO POC	113,6(0,7) 115,5(0,7) 104 (средн.) 119,9(1,1)	Рентг.	141
 (LXXXIV)	«Ван- на»	«Ван- на»	1,550(0,005)	$\begin{array}{c} \\ =P_u-O_u- \\ \\ -P_u=O \end{array}$	1,430 (0,006)	OPO POC	107,5(0,2) 121,7(0,4)	$O_uP=O$	114,5 (0,3)	To же	142

(LXXI) показало, что его цикл в газовой фазе имеет конформацию типа «кресло» (с аксиальной внекольцевой связью PCI). Для 6-членных циклофосфатов в кристаллической фазе также наиболее характерна конформация «кресло» (с экваториальной фосфорильной связью $\text{P}=\text{O}$). Фосфорный конец цикла при этом более плоский, чем углеродный (табл. 10).

ТАБЛИЦА 10

Соединение	Внекольцевые заместители у атома Р	Диэдрические углы, град.		Соединение	Внекольцевые заместители у атома Р	Диэдрические углы, град.	
		$\text{O}_2\text{PO}_6/\text{C}_2\text{C}_3\text{C}_5\text{O}_6$	$\text{C}_3\text{C}_4\text{C}_6/\text{O}_2\text{C}_3\text{C}_5\text{O}_6$			$\text{O}_2\text{PO}_6/\text{O}_2\text{C}_3\text{C}_5\text{O}_6$	$\text{C}_3\text{C}_4\text{C}_6/\text{O}_2\text{C}_3\text{C}_5\text{O}_6$
LXXV		33,5	54,9	LXXIX		41,8	54,7
LXXXVI		3,7	53,3	LXXX		36,5	53,1
LXXVII		32,6	51,2	LXXXII		36,7	52,5
LXXVIII		40,4	54,2	LXXXIII		38,3	54,0

Степень сглаживания конформации со стороны фосфатной группы, очевидно, определяется характером внекольцевых заместителей у атома Р, поскольку величина диэдрического угла $\text{C}_3\text{C}_4\text{C}_5/\text{O}_2\text{C}_3\text{C}_5\text{O}_6$ практически не меняется при переходе от одной структуры к другой. Конформация типа «ванна» имеет место лишь в бициклических структурах (LXXXI) и (LXXXIV). Значительное количество исследований, посвященных изучению проблем конформационного равновесия, геометрической изомерии и стереохимии колыцевых фосфитов¹⁴³⁻¹⁷² и фосфатов¹⁷³⁻¹⁹³, выполнено методом ЯМР, путем определения дипольных моментов и т. д. Однако интерпретация данных, полученных в этих исследованиях, как отмечают в частности авторы¹⁶⁶, часто является неоднозначной и противоречивой. Для решения названных проблем необходимы дальнейшие исследования структурными методами.

X. ЦИКЛООКСИФОСФОРАНЫ (LXXXV—LXXXVII)

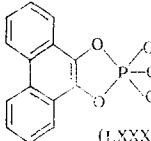
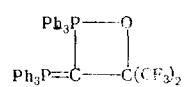
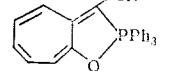
1. Особенности геометрического строения

Циклооксифосфораны — новый класс соединений, в которых атом пентакоординированного фосфора находится в центре искаженной тригональной бипирамиды. Искажения могут быть обусловлены наличием колыцевой системы и неоднородностью заместителей у атома Р.

В исследованном рентгенографически LXXXV две эфирные группы — в аксиальном и экваториальном положениях — связаны в 5-членном цикле. Могут быть отмечены две тенденции (табл. 11): 1) длина аксиальных связей больше, чем экваториальных, как и в других тригонально-бипирамидальных структурах; 2) связи РО в 5-членном цикле значительно длиннее соответствующих внекольцевых (на 0,05 Å в случае экватори-

ТАБЛИЦА II

Циклофосфораны *

Соединение	Конформа-ция цикла	Внутрициклические связи		Внешциклические связи		Внутрициклические вал. углы		Внешциклические вал. углы		Метод	Ссылки на литера-туру
		тип связи	длина связи, Å	тип связи	длина связи, Å	угол	величина, град.	угол	величина, град.		
 (LXXXV)	Плоский	$(P_{\text{u}}O_{\text{u}})_a$ $(P_{\text{u}}O_{\text{u}})_e$	1,752 (0,007) 1,633 (0,007)	$(P_{\text{u}}O)_a$ $(P_{\text{u}}O)_e$	1,638 (0,006) 1,581 (0,008)	O_aPO_9 PO_aC PO_9C	89,3 (0,3) 111,9 (0,6) 114,2 (0,6)	PO_aC PO_9C	121,8 (0,6) 128,7 (средн.)	Рентг.	194, 195
 (LXXXVI)	То же	$(P_{\text{u}}O_{\text{u}})_a$ $(P_{\text{u}}O_{\text{u}})_e$	2,01 (0,02) 1,76 (0,02)	$(P_{\text{u}}C)_{ep}$ $C_{\text{u}}=P$	1,848 (0,02) 1,745 (0,02)	O_aPC_9 PO_aC PC_9C	71,3 (1,0) 94,4 (1,0) 98,5 (1,0)	C_aPO C_9PO C_aPC_9 C_9PC_9	172,4 (0,8) 86,4 (средн.) 99,3 (средн.) $\{106,8 (0,9)$ $\{122,6 (сред.)$	То же	196
 (LXXXVII)	»	$(P_{\text{u}}O_{\text{u}})_a$ $(P_{\text{u}}C_{\text{u}})_e$	2,36 1,70	$(P_{\text{u}}C)_a$ $(P_{\text{u}}C)_e$	1,83 1,775			C_aPO C_aPC C_9PC_9	177,8 102,6(средн.) $\{112$ $\{116$ $\{119$	»	197

* Индексы «*a*» и «*e*» соответствуют аксиальнойной и экваториальной связям тригонально-бипирамидальной структуры.

альных и на $0,1 \text{ \AA}$ в случае аксиальных связей). Угол ОРО в этом цикле ($89,3 \pm 0,3^\circ$) меньше, чем в 5-членных кольцевых фосфитах и фосфатах и соответствует величине угла между аксиальной и экваториальной связями. Внутрикольцевые углы РОС меньше внекольцевых и близки к значениям тех же углов в 5-членных циклофосфитах и циклофосфатах.

В отличие от **LXXXV** в соединениях (LXXXVI) и (LXXXVII) атом фосфора лишь условно можно рассматривать как центр тригональной бипирамиды. Внутрикольцевые аксиальные связи РО в последних существенно длиннее, чем в **LXXXV** (на $0,25$ и $0,6 \text{ \AA}$, соответственно). В то же время внутрикольцевые связи РС, формально являющиеся экваториальными в тригональной бипирамиде, необычно малы. В 4-членном цикле (LXXXVI) эта связь ($1,76 \pm 0,02 \text{ \AA}$) в пределах ошибки эксперимента эквивалентна внекольцевой связи Р=С ($1,75 \pm 0,02 \text{ \AA}$). Авторы исследования структуры (LXXXVI) предполагают наличие делокализации электронов в системе $\text{P}=\text{C}=\text{P}$ и объясняют таким образом стабильность цикла. Следует отметить, что угол СРО в нем равен всего $71,3 \pm 1,0^\circ$, что на 10° меньше, чем в 4-членных фосфоруглеродных гетероциклах, а угол РОС = $94,1 \pm 1,0^\circ$. В 5-членном цикле (LXXXVII) экваториальная связь РС еще короче ($1,70 \text{ \AA}$), чем в **LXXXVI**. Конформации циклов в рассмотренных структурах являются плоскими в пределах $0,07$ — $0,10 \text{ \AA}$.

2. Псевдовращение

Изучение спектров ЯМР оксифосфоранов с 4-, 5- и 6-членными циклами^{198–208} показало, что в них, как и в ациклических фторфосфоранах¹¹, происходит внутримолекулярная перегруппировка, которую обычно описывают как «псевдовращение». Этот процесс сопровождается деформацией валентных углов и приводит к тому, что две аксиальные группы тригональной бипирамиды оказываются в экваториальных положениях и, соответственно, две из экваториальных групп переходят в аксиальные положения. Такой механизм предложил Берри²⁰⁹. Следует отметить, однако, что схема Берри не всегда достаточно полно объясняет особенности спектров^{202,207}. Возможные механизмы псевдовращения обсуждаются также в работах^{210–215}.

Считается, что в случае кольцевых структур псевдовращению препятствуют два основных фактора, характеризуемых правилом полярности²¹⁶ и правилом напряжения^{217, 218}. В соответствии с первым из них Alk-группы преимущественно занимают экваториальные положения, тогда как атомы О — преимущественно аксиальные. В соответствии со вторым пентакоординационный атом Р предпочтительно связан с соседними атомами в цикле одной аксиальной и одной экваториальной связями. Это позволяет свести к минимуму кольцевые напряжения, благодаря тому, что угол между аксиальной и экваториальной связями атома Р меньше, чем, например, между двумя экваториальными. Для псевдовращения необходима энергия, достаточная для преодоления барьера, вызванного одним из этих факторов или обоими вместе. По имеющимся данным, величина потенциального барьера, вызванного правилом полярности, в случае аллоксифосфоранов, содержащих хотя бы одну связь РО в 5-членном цикле, составляет 10 — 17 ккал/моль ²⁰³. Величина барьера, вызванного правилом напряжения, оценена при этом выше — до 22 ккал/моль ²⁰³. В таких структурах при температуре $\leqslant 140^\circ$ в значительной степени предпочтительно аксиально-экваториальное расположение цикла^{202,203}. В аллоксифосфоранах с 4-членным фосфетановым циклом (т. е. имеющих только связи РС в цикле) также предпочтительно аксиально-экватори-

альное расположение последнего, по крайней мере, при температуре $\leqslant 30^\circ$ ²⁰⁷. Величина барьера перехода цикла в диэкваториальное положение оценивается в этом случае в 20 ккал/моль²⁰⁴. Шестичленные циклы с двумя атомами O, связанными с атомом P, могут занимать диэкваториальное положение²⁰⁸. Интересно, что в молекуле $C_5H_{10}PF_3$, содержащей 6-членный фосфоруглеродный цикл, при комнатной температуре псевдовращение отсутствует и цикл занимает диэкваториальное положение²¹⁶.

XI. ЦИКЛИЧЕСКИЕ ПОЛИФОСФАТЫ (LXXXVIII—LXXXIX) И ОКИСЛЫ ФОСФОРА (ХС—ХCVI)

Кольцевые остовы молекул этих соединений образованы чередующимися атомами P и O.

Из неионизованных полифосфатов исследованы лишь два геометрических изомера тримерного диэтиламида метаfosфорной кислоты (LXXXVIII и LXXXIX). В первом из них 6-членный цикл имеет конформацию «кресло», причем, два атома — P и O выходят из плоскости остальных четырех на +0,61 и —0,53 Å. В целом молекула имеет симметрию $\sim C_{3v}$: все три внекольцевые связи P=O лежат по одну сторону цикла (аксиальные), а все три связи PN — по другую (экваториальные). Во второй структуре цикл имеет необычную конформацию: три атома O и два атома P лежат приблизительно в одной плоскости (с точностью до 0,1 Å), а третий атом P выходит из этой плоскости на 0,54 Å. Две связи PN расположены по одну сторону цикла, третья — по другую. Связи PO в циклах найдены эквивалентными по длине (табл. 12)*, которая, однако, на $\sim 0,05$ Å больше длины аналогичных связей в 6-членных циклофосфатах, а также в ациклических структурах¹¹. В то же время внутрикольцевые углы OPO найдены несколько меньшими, чем в циклофосфатах. Конфигурация связей внекольцевых атомов N в обеих структурах почти плоская.

Окислы P образуют объемные полициклические структуры. В молекуле простейшего из них — триокиси P_4O_6 — 3-валентные атомы P лежат в вершинах тетраэдра, а атомы O образуют мостиковые связи вдоль ребер тетраэдра. Молекула пятиокиси P_4O_{10} состоит как бы из ядра P_4O_6 и четырех концевых атомов O, завершающих тетраэдры вокруг каждого 5-валентного атома P. Остальные окислы отличаются от этих количеством концевых атомов O (соответственно, количеством 3- и 5-валентных атомов P). Замена связей P=O на P=S в $P_4O_6S_4$ оставляет структуру в целом прежней.

В табл. 13, заимствованной нами из работы²²⁷, рассмотрены длины связей и валентные углы всех окислов P. Мостиковые связи $P\equiv O$ не одинаковы для обоих типов атомов O (различие $0,029 \pm 0,009$ Å). Это свидетельствует о том, что промежуточные окислы (P_4O_7 , P_4O_8 , P_4O_9) не могут рассматриваться, как состоящие просто из фрагментов конечных членов ряда (P_4O_6 и P_4O_{10}). Мостиковые связи $P\equiv O$ длиннее связей $P\equiv O$ и соответствующих связей в ациклических структурах (1,60 Å)¹¹.

* До последнего времени на основе рентгенографических данных нельзя было дать однозначного ответа относительно эквивалентности или неэквивалентности длины кольцевых связей PO в тримерных и тетramerных кольцевых полифосфат-анионах^{4, 219}. В настоящее время доказана эквивалентность этих связей. В кристаллической структуре $Na_3P_3O_9$ анион $P_3O_9^{3-}$ (конформация «кресло») имеет следующие геометрические параметры²²⁰: $r(P_{\text{ц}}—O_{\text{ц}})$ 1,615(0,004) Å, $r(\overset{\text{P}}{—}\text{O}=O)$ 1,484(0,004) Å, $\angle POP$ 126,9(0,2)° и $\angle OPO$ 101,1(0,2)°.

В кристаллической структуре $(NH_4)_4P_4O_{12}$ у аниона $P_4O_{12}^{4-}$ (конформация «кресло») величины этих параметров соответственно равны²²¹: 1,607(0,004); 1,479(0,004) Å; 131,2(0,2)° и два различных значения величины углов OPO: 98,7(0,2) и 104,5(0,2).

XII. ЦИКЛИЧЕСКИЕ ПОЛИФОСФИНЫ (ХСVII—СIII) И ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ ФОСФОР (СIV — СVI)

Интересной особенностью связи РР в ациклических структурах является малая чувствительность ее длины к изменению валентного состояния атома Р и природы присоединенных групп (2,18—2,22 Å)¹¹. В рассматриваемых кольцевых системах (табл. 14) длина связей $\text{>} \text{P}=\text{P} \text{<}$, по-видимому, несколько возрастает, хотя интервал ее изменения остается достаточно узким (2,21—2,24 Å)*. В пределах каждой из структур связи РР практически эквивалентны. Величина валентных углов атомов Р изменяется в зависимости от сложности циклов.

Конформации кольцевых полифосфинов, исследованных в кристаллической фазе, как правило, неплоские. Исключение составляет лишь СIII, где средний торсионный угол в пределах бициклического ядра всего 5°. Тетрамеры (ХСVII—ХСIX) имеют молекулярную симметрию $\sim D_{2d}$ с экваториальной ориентацией внекольцевых заместителей. Торсионные углы РРРР в них равны, соответственно, 34; 31,4 и 32,2°. На основе симметрии D_{2d} интерпретируются и спектры КР жидких циклополифосфинов $(\text{PR})_4$ ²⁴³. В пентамерах (С) и (СI) торсионные углы РРРР изменяются в пределах, соответственно, 18—58 и 2—61° («конверт»), причем средняя величина этих углов в обеих структурах составляет 38°. В этих молекулах внекольцевые заместители у двух соседних атомов Р лежат по одну сторону кольца, так как, в отличие от тетрамеров, регулярное чередование направления заместителей относительно средней плоскости здесь невозможно. Кольцевая система гексамиера (СIII) имеет конформацию «кресло», характеризующуюся средним торсионным углом 84°, с экваториальной ориентацией внекольцевых Ph-групп.

В последнее время обсуждалась возможность ароматического характера кольцевых систем циклополифосфинов $(\text{PR})_n$ ($n=4, 5, 6$)^{7, 29, 244}. Это предположение возникло в связи с некоторыми особенностями УФ-спектров этих соединений^{245, 246}. Следует подчеркнуть, что какие-либо основания для такого вывода с точки зрения структуры циклополифосфинов отсутствуют. В частности, об отсутствии делокализации электронов свидетельствует инвариантность длины связей РР.

Тетраэдрические молекулы элементарного фосфора (СIV), существующие в парах, можно рассматривать как трициклический фосфин. Валентные углы атомов Р в этом случае всего 60°. Предполагается, что белый (кристаллический) фосфор имеет близкое строение^{247, 248}. Красный фосфор образуется из белого вследствие разрыва одной из связей в тетраэдрах и соединения последних в цепи или кольца²⁴⁹. Такому предложению не противоречат данные колебательных спектров аморфного красного фосфора²⁵⁰, которые наилучшим образом согласуются с существованием полимерной структуры, состоящей из складчатых 4-членных циклов симметрии D_{2d} (или C_{2v}) — той же (или близкой), что и симметрия молекул тетрамерных циклополифосфинов (ХСVII—ХСIX). Ни для одной из кристаллических модификаций красного фосфора, существование которых доказано рентгенографически²⁵¹, детального структурного анализа не имеется. Различные модификации черного фосфора (СV и СVI) содержат более сложные циклы в качестве повторяющихся структурных единиц.

* Аномальные значения длины связей $\text{>} \text{P}=\text{P} \text{<}$ (2,26—2,33 Å) найдены в кристаллических структурах сульфидов и селенидов Р (см. ниже).

ТАБЛИЦА 12

Циклические полифосфаты и окислы фосфора*

9 Успехи химии № 12

Соединение	Конформация цикла	Внутрициклические связи		Внешциклические связи		Внутрициклические вал. углы		Внешциклические вал. углы		Метод	Ссылки на литературу
		тип связи	длина связи, Å	тип связи	длина связи, Å	угол	величина, град.	угол	величина, град.		
$\left[\begin{array}{c} O \\ \\ -P-O- \\ \\ NEt_2 \end{array} \right]_3$ (изомер А) (LXXXVIII)	«Кресло»	$=P_{\text{ц}}-\text{O}_{\text{ц}}$	1,62 (0,03)	$-P_{\text{ц}}=\text{O}$ $=P_{\text{ц}}-\text{N}$	1,44 (0,03) 1,67 (0,04)	OPO POP	104 (2) 124 (2)	OP=O NP=O NPO PNC CNC	115 (2) 116 (2) 102 (2) 121 (3) 117 (3)	Рентг.	222
$\left[\begin{array}{c} O \\ \\ -P-O- \\ \\ NEt_2 \end{array} \right]_3$ (изомер Б) (LXXXIX)	Неплоск.	То же	1,62 (0,02)	$-P_{\text{ц}}=\text{O}$ $=P_{\text{ц}}-\text{N}$	1,49 (0,02) 1,62 (0,02)	OPO POP	102 (0,5) 132 (1)	OP=O NP=O NPO PNC CNC	112 (1) 117 (1) 104 (1) 121 (3) 115 (3)	То же	223
$(P_2O_5)_\infty$ (ХС)	Трехмерная решетка из колец, образованных шестью тетраэдрами PO_4	»	1,56 (0,015)	$-P_{\text{ц}}=\text{O}$	1,49 (0,015)	OPO POP	103 145	OP=O	116	»	224
P_4O_{10} (ХС I а)*	Трициклическая структура	»	1,58 (средн.)	То же	1,43 (средн.)	OPO POP	101 124	То же	117	Рентг.	225
$P_4O_6S_4$ (ХС II а)	То же	»	1,61 (0,02)	$-P_{\text{ц}}=\text{S}$	1,862 (0,02)	OPO POP	100,8 (0,9) 124,5 (0,6)	OP-S	117,2 (0,8)	»	226
$P_4O_6S_4$ (ХС II б)	»	»	[1,85 (0,02)]	То же	1,85 (0,02)	OPO POP	101,5 (1,0) 123,5 (1,0)	То же	116,5 (1,0)	Эл. дифр.	227

* См. также табл. 13.

ТАБЛИЦА 13

Длины связей и валентные углы окислов фосфора

Соединения	Длины связей, Å*					Валентные углы, град.*						Метод	Ссылки на литературу	
	P _{III} -OP _{III}	P _{III} -OP ^V	P ^V -OP _{III}	P ^V -OP ^V	P ^V =O	P _{III} -OP _{III}	P _{III} -OP ^V	P ^V -OP ^V	OP _{III} O	OP ^V O	(P _{III}) OP=O	(P ^V) OP=O		
P ₄ O ₆ (XCI II)	1,638 (0,003)	—	—	—	—	126,4 (0,7)	—	—	99,8 (0,8)	—	—	—	Эл. диф.	228
P ₄ O ₇ (XCIIV)	1,637	1,67	1,59	—	1,424	128	125	—	99,5	105	117	—	Согласно оценке	228
P ₄ O ₈ (XCV)	1,633 (0,014)	1,668 (0,014)	{ 1,556** 1,596 (0,014)	1,596 (0,014)	1,414 (0,014)	130,1 (0,9)	124,4 (0,9)	121,2 (0,9)	98,0 (средн.)	104 (средн.)	115,6 (1,0)	113,6 (0,8)	Рентг.	228
P ₄ O ₉ (XCVI)	—	1,661 (0,014)	1,605 (0,014)	1,590 (0,014)	1,418 (0,014)	—	126,8 (0,7)	122,8 (0,7)	96,7 (0,7)	102 (средн.)	118,8 (0,7)	114,6 (0,7)	Рентг.	229
P ₄ O ₁₀ (XCIб)	—	—	—	1,604 (0,004)	1,429 (0,004)	—	—	123,5 (0,7)	—	101,6 (0,8)	—	116,5 (0,3)	Эл. диф.	229
Взвешенные средние данные	1,637 (0,004)	1,666 (0,008)	1,586 (0,010)	1,598 (0,004)	1,424 (0,004)	128,0 (0,6)	125,3 (0,5)	122,6 (0,5)	98,4 (0,8)	103,0 (0,8)	117,0 (0,5)	115,3 (0,3)		

*Символом P_{III} обозначается трехвалентный фосфор, а символом P^V—пятивалентный.**Авторы работы²²⁸ считают, что величина 1,556 Å связана с какой-то странной неточностью в рентгенографических данных.

АБЛИЦА 14

Циклические полифосфины и элементарный фосфор

Соединение	Конформация цикла	Внутрициклические связи		Внекицлические связи		Внутрициклические валентные углы		Внекицлические валентные углы		Метод	Ссылки на литературу
		тип связи	длина связи, Å	тип связи	длина связи, Å	угол	величина, град.	угол	величина, град.		
(PCF ₃) ₄ (ХCVII)	Неплоский		2,243 (0,005)		1,867 (0,014)	PPP	84,7	PPC	97,8	Рентг.	230,231
(PC ₆ H ₁₁) ₄ (ХCVIII)	То же	То же	2,224 (0,002)	То же	1,874 (0,002)	То же	85,5 (0,06)	То же	102,7 (0,2)	То же	232
(PC ₆ F ₅) ₄ (ХCIX)	» »	» »	2,236 (0,002)		1,838 (0,003)	» »	85,24 (0,04)	» »	101,05 (0,1)	» »	233
(PCF ₃) ₅ (C)	«Конверт»	» »	2,223 (0,017)		1,906 (0,020)	» »	104,3 (средн.)	» »	97,6 (средн.)	» »	234,235
(PPh) ₅ (CI)	То же	» »	2,217 (0,006)		1,843 (0,01)	» »	100 (средн.)	» »	102	» »	236
	Бицикл. ядро плоское	» »	2,209 (0,003)	То же	1,825 (0,01)	» »	97,3 (0,1) 99,7 (0,2) 120,5 средн.	» »	101,8 средн.	» »	237
(PPh) ₆ (CII)	«Кресло»	» »	2,235 (0,005)	» »	1,843 (0,04)	PPP	95,0 (0,5)	» »	98,5 (0,5)	» »	238,239
P ₄ (пар) (CIV)	Трициклическая структура (тетраэдр)	» »	2,21 (0,02)	—	—	То же	60	—	—	Эл. диф.	240
(P ₆) _∞ (CV) черный орто-ромбический	«Кресло»	» »	2,234 (средн.)	—	—	» »	100	—	—	Рентг.	241
P фиолетовый (8,9-членные группы) (CVI)	Неплоский	» »	2,219 (0,01)	—	—	» »	101,0 (0,3)	—	—	То же	242

ХIII. ЦИКЛИЧЕСКИЕ ТИОФОСФАТЫ (CVII И CVIII) И ПОЛИТИОФОСФАТЫ (CIX И CX)

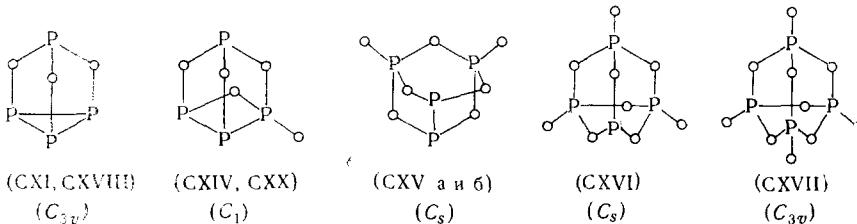
Длина внутрекольцевых связей $=\overset{\text{P}}{\underset{\text{S}}{\text{—}}}\text{—}$ в 5-членных тиофосфатах

(табл. 15), как показали первые исследования этих структур в кристаллической фазе, не отличается в пределах ошибки от найденной в ациклических структурах (2,07–2,09 Å)¹¹. Внутрекольцевые углы SPS близки по величине к углам OPO в 5-членных циклофосфатах (98–99°, см. выше), однако углы PSC существенно меньше углов ROC. Конформации 5-членных циклов в тиофосфатах, как и в случае циклофосфатов, неплоские. В структуре **CVII** атом P и атомы S отклоняются из среднеквадратичной плоскости в противоположных направлениях на 0,15 Å (конформация «конверт»); в структуре (**CVIII**) выход атомов цикла из лучшей плоскости –0,194 (P), 0,299 (S₂), –0,336 (C₃), 0,161 (C₄) и 0,071 (S₅) Å (близко к форме «полукресло»).

Конформация 4-членного цикла политиофосфата (**CIX**) плоская (симметрия C_{2h}), аналогично найденной в молекуле дифосфазана с тетракоординационным фосфором (**LXII**). Шестичленный цикл в **CX** имеет конформацию «ванна» с торсионным углом PSSP 86°.

XIV. СУЛЬФИДЫ (CXI – CXVII) И СЕЛЕНИДЫ (CXVIII – CXX) ФОСФОРА

Сульфиды и селениды P (табл. 16) представляют собой полициклические объемные молекулы P_4S_n или P_4Se_n ($n=3, 5, 7, 9, 10$):



В отличие от окислов P, среди сульфидов и селенидов имеются структуры, не обладающие элементами симметрии.

К этой серии соединений близки дииодпроизводные-изомеры:



Полициклические системы содержат 3-, 4-, 5- и 6-членные кольца. Конформация 4-членных циклов в **CXIV** и **CXV** близка к форме циклов тетрамерных циклополифосфинов (см. выше). 5-членные циклы в каждом из сульфидов (кроме **CXVI** и **CXVII**) и селенидов проявляют заметное геометрическое сходство с циклами 5-членных полифосфинов (C) и (CI) («конверт»). Шестичленные кольца в **CXVI** и **CXVII**, включающие трех- и тетракоординационный P, имеют конформацию типа «кресло» — ту же, что в **CIII** и **CV**. В молекулах дииодидов (**CXII**), (**CXIII**) и (**CXIX**) два пятичленных цикла соединены общим фрагментом РЭР.

Циклические тиофосфаты и политиофосфаты

Соединение	Конформация цикла	Внутрициклические связи		Внешциклические связи		Внутрициклические валент. углы		Внешциклические валент. углы		Метод	Ссылки на литературу
		тип связи	длина связи, Å	тип связи	длина связи, Å	угол	величина, град.	угол	величина, град.		
 (CVII)	«Конверт»	$=P_u-S_d-$	2,087 (0,002)	 P_u-C-S_d $P_u=S_d$	1,801 (0,006) 1,936 (0,002)	SPS PSC	98,5 (0,1) 99,4 (0,4)	$S_dP=S$ $CP=S$ S_dPC	115,1 (0,1) 113,9 (0,2) 106,4 (0,2)	Рентг.	252
 (CVIII)	«Полукресло»	То же	2,051 (0,005)	 $=P_u-Cl$ $-P_u=S_d$	2,059 (0,004) 1,910 (0,005)	SPS PSC	100,5 (0,2) 96,4 (0,5)	$S_dP=S$ $ClP=S$ S_dPCl	117,3 (0,2) 111,4 (0,2) 104,5	То же	253
 (CIX)	Плоский	»	2,141 (0,006)	 $=P_u-C-$ $-P_u=S_d$	1,830 (0,015) 1,945 (0,005)	SPS PSP	94,54 (0,22) 85,46 (0,23)	$S_dP=S$ $CP=S$ S_dPC	116,56 (0,18) 113,54 (0,51) 106,81 (0,18)	»	254, 255
 (CX)	«Ванна»	»	2,10 (0,02)	 $=P_u-Br$ $-P_u=S_d$	2,07 (0,02) 1,98 (0,02)	SPS PSS	106 100			»	256

Сульфиды и селениды фосфора*

ТАБЛИЦА 16

Соединение	Внутрициклические связи РЭ (Э=S, Se)					Внекилические связи, Å	Внутрициклические углы, град. (Э=S, Se, P)					Внекилические углы,		Метод	Ссылки на литературу
	P _{III} —Эр _{III}	P _{III} —Эр _V	P _V —Эр _{III}	P _V —Эр _V	P _{III} —P _{III}		Эр _{III} Э	Эр _V Э	P _{III} Эр _{III}	P _{III} Эр _V	P _V Эр _V	угол	величина, град.		
P ₄ S ₃ (CXIa)	2,090 (0,005)	—	—	—	2,235 (0,005)	—	{ 60** 99,4 103,1	—	103,0	—	—	—	—	Рентг.	257
P ₄ S ₃ (CXI6)	2,17 (0,02)	—	—	—	2,24 (0,02)	—	—	—	105(3)	—	—	—	—	—	—
α -P ₄ S ₃ I ₂ (CXII)	2,10 (0,04)	—	—	—	2,20 (0,04)	2,48(0,03) (>P _ц — I)	102—105	—	104	—	—	PPI SPI	98 104	Рентг.	258
β -P ₄ S ₃ I ₂ (CXIII)	{ 2,095 (0,016) 2,43 (0,01)	—	—	—	2,21 (0,01)	2,471(0,008) (>P _ц — I)	101,6 (0,3)	—	99,6(0,3) 106(0,3)	—	—	PPI SPI	94,5(0,2) 103,0(0,4)	To же	259
P ₄ S ₅ (CXIV)	2,11 (средн.)	2,14 (средн.)	2,085 (0,01)	—	{ 2,26 (0,01) 2,24 (P ^V —P ^{III})	1,94 (0,01) (—P _ц = S)	{ 85** 102,5 (средн.)	{ 89,6*** 108,4	103,8 (средн.)	{ 88,7*** 103,4	—	PP=S SP=S	125,5 112 (средн.)	»	261, 262
α -P ₄ S ₇ (CXVa)	—	2,108 (0,007)	2,079 (0,007)	2,414 (0,007)	2,326 (0,007)	4,918(0,007) (—P _ц = S)	103,5 (средн.)	107 (средн.)	—	102,4	110,1	SP=S	112 (средн.)	»	262, 263
β -P ₄ S ₇ (CXVb)	—	2,11 (0,045)	2,07 (0,04)	2,12 (0,04)	2,26 (0,02)	4,89(0,045) (—P _ц = S)	103 (средн.)	107 (средн.)	—	102,5	110	SP=S	112	»	264
P ₄ S ₉ (CXVI)	—	2,11 (0,04)	2,12 (0,01)	2,42 (0,01)	—	1,93 (0,01) (—P _ц = S)	108,4	109,6	—	110,8	108,7	SP=S	109,3	»	265
P ₄ S ₁₀ (CXVII)	—	—	—	2,097 (0,015)	—	1,908(0,015) (—P _ц = S)	—	109,3 (0,7)	—	—	109,8 (0,7)	SP=S	109,6(0,7)	»	262, 263

P_4Se_3 (CXVIII)	2,24 (0,03)	—	—	2,25 (0,03)	—	—	100	—	—	—	—	»	266
βP_4SeI_2 (CXIX)	2,25 (0,04)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	267
P_4Se_3 (CXX)	2,25 (средн.)	2,285 (средн.)	$\frac{2}{2}245$ (0,015)	—	2,47(0,02) ($>P_u - 1$)	102,7 (1,2)	—	97,1(1,5) (103,6(1,1))	—	PPI SePI	94,6(1,0) 101,4(0,8)	»	268

В свою очередь остальные кольцевые связи образуют общий 6-членный цикл формы «ванна» с внутрикольцевыми углами:

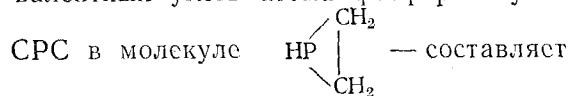
(CXII)	(CXIII)	(CXIX)
PPS 91° (средний)	PPP $96,5 \pm 0,5^\circ$ SPS $103,2 \pm 0,5^\circ$	PPP $97,8 \pm 1,5^\circ$ SePSe $103,6 \pm 1,3^\circ$

Интересно, что рассматриваемые углы PPP значительно меньше, чем в 6-членных циклах черного фосфора (102°). Связи PP в сульфидах и селенидах, как уже отмечалось, в ряде случаев существенно длиннее обычного. Связи PS (PSe) в среднем мало отличаются по длине от найденных в ациклических соединениях¹¹. Различие связей 3- и 5-валентного Р не так отчетливо, как это имеет место в окислах. Вместе с тем в некоторых структурах (например, в **CXIV** и **CXIX**) наблюдается неэквивалентность ординарных связей PS, PSe, достигающая $\sim 0,1 \text{ \AA}$.

* * *

Рассмотрение молекулярных структур циклических фосфорорганических соединений свидетельствует об определенном своеобразии присущих им закономерностей геометрического строения.

В малых циклах с числом атомов $n = 3 \div 5$ величина валентных углов атома фосфора в значительной степени, по-видимому, определяется размерами кольцевой системы. Наименьший из известных валентных углов атома фосфора — угол



всего $47,4^\circ$. В 4- и 5-членных циклах валентные углы атома фосфора все еще остаются существенно меньше аналогичных углов в ациклических структурах. В малых циклах, как правило, имеет место удлинение срдинарных связей фосфор — элемент по сравнению со связями в ациклических структурах.

В случае 6-членных циклов (исключая, конечно, фосфонитрилы и подобные им формально ненасыщенные структуры) обычно отмечается большое сходство с ациклическими структурами в отношении величины рассматриваемых параметров. Главной причиной таких различий часто считают существование кольцевого

* Символом Р III обозначается трехвалентный фосфор, а символом Р V — пятивалентный. В трехвалентном цинке.

* В четырехвалентном цикле.

напряжения в системах малых циклов. Однако значительное удлинение мостиковых связей РО имеет место и в 6-членных циклах, образующих структуры окислов фосфора.

Влияние внекольцевых заместителей на геометрические параметры кольцевой системы проявляется, в частности, в фосфонитрилах, где неоднородность этих заместителей приводит к неэквивалентности длины внутрикольцевых связей, к снижению симметрии кольцевой системы.

Для внекольцевых связей, как правило, не удается установить существенных отличий при сопоставлении с параметрами ациклических соединений. Однако длина связей РСl в фосфадиазолах ($2,17-2,19\text{ \AA}$ в случае трехкоординационного фосфора и $2,07\text{ \AA}$ в случае тетракоординционного фосфора) значительно больше (на величину до $0,20\text{ \AA}$), чем в других фосфорных соединениях. В большинстве исследованных структур длина связей РСl короче, чем сумма ковалентных радиусов ($2,09\text{ \AA}$). Это обстоятельство интерпретировалось как увеличение кратности связи РСl. Найденное в фосфадиазолах удлинение связи РСl по сравнению с суммой ковалентных радиусов ставит новые вопросы для теории.

Кольцевые структуры с пентакоординационным фосфором — циклофосфазаны — представляют собой первый случай, когда неприменимо эмпирическое правило о преимущественно аксиальном положении атомов фтора в тригонально-билипидальном окружении атома фосфора.

Простейшие циклические системы — 3-членные — не создают каких-либо конформационных проблем, так как в этих случаях могут быть только плоские структуры. В более сложных циклах, как показывает рассмотрение всей совокупности имеющихся данных, при наличии трехкоординационного фосфора конформация является неплоской. Единственное исключение — 5-членное кольцо в СII, где средний торсионный угол всего 5° . Плоские конформации, по-видимому, характерны для кольцевых систем, содержащих двух- или пентакоординационный фосфор. Структуры, содержащие тетракоординационный фосфор, могут иметь как плоские, так и неплоские конформации.

Особое внимание должно быть обращено на неплоскость фосфолового цикла. Это означает неплоскость этиленовых систем, что трудно было бы ожидать ввиду большого барьера вращения около связи С=С.

Считается, что конформации циклов обусловлены действием сил деформации углов и крутильных взаимодействий относительно связей. Так, замена в 5-членных циклофосфатах и циклофосфатах атомов водорода, связанных с кольцевыми атомами С, на метильные группы приводит к увеличению крутильных взаимодействий и изменению конформации от «конверта» к «полукреслу». В то же время конформацию типа «конверт» для такого цикла трудно ожидать, исходя из представлений о крутильных моментах вокруг различных связей, так как в этом случае имеет место затененная конфигурация относительно связи С—С, хотя известно, что барьер вращения относительно этой связи больше, чем относительно связей С—О и Р—О.

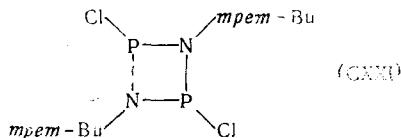
Аксиальное расположение связей Р—Cl в молекулах 5- и 6-членных кольцевых фосфитов и фосфатов можно рассматривать как аналогию с гош-конформацией таких связей около связи Р—O в ациклических производных.

Валентные углы внекольцевых атомов N и O заметно увеличены, так же как и в ациклических соединениях, по сравнению с найденными в триметиламине и диметиловом эфире: атом азота имеет плоскую конфигурацию связей, а валентные углы РОС равны $\sim 120^\circ$ и превышают на 10° валентный угол СОС.

В целом анализ исследованных структур позволяет выяснить пока лишь общие тенденции, нуждающиеся в дальнейшем подтверждении и уточнении. Недостаточность имеющегося материала обусловлена не только малым количеством исследований, но и в большой мере недостаточной точностью их результатов.

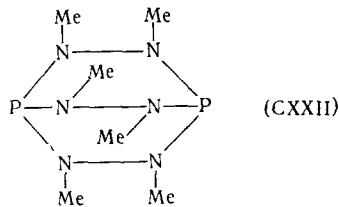
ДОПОЛНЕНИЕ

Впервые исследовано строение молекулы димера-циклофосфазана с трехкоординационным фосфором (CXXI)²⁶⁹. Рентгенографическим методом показано, что 4-членный цикл в этой молекуле слегка неплоский: атомы P и N поочередно на 0,045 Å выше и ниже средней плоскости (диэдрический угол 6°). При этом оба атома Cl, связанные с атомами P, занимают экваториальные положения, т. е. находятся с той же стороны цикла, что и атомы N. Заместители у атомов N, однако, в этом отношении не равнозначны: один из них находится в *cis*-положении к атомам Cl, а другой — в *транс*-.

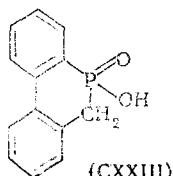


Молекула CXXI имеет следующие геометрические параметры: $r(\text{P}_{\text{II}}-\text{Cl})$ 2,105(0,009) Å; $r(\text{P}_{\text{II}}-\text{N}_{\text{II}})$ 1,689(0,005) Å; $\angle \text{NPN}$ 82,5(0,3)°; $\angle \text{PNP}$ 97,3(0,4)°; $\angle \text{NPCl}$ 103,3(0,4)°; $\angle \text{PNC}$ 129,5° (в среднем). Как видно, длина связей и величина валентных углов в цикле очень близки к величинам соответствующих параметров молекулы димера-циклофосфазана с тетракоординационным фосфором LXII. Однако длина связи PCl в CXXI существенно больше. Внесение поправки на эффект теплового движения увеличивает длину этой связи до 2,149(0,009) Å.

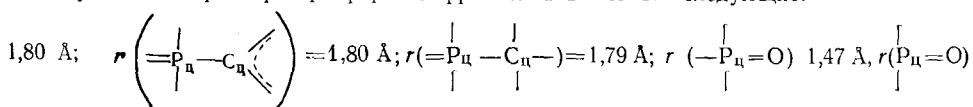
Основные геометрические параметры бициклической молекулы CXXII, согласно рентгенографическому исследованию²⁷⁰, имеют следующие значения: $r(\text{P}_{\text{II}}-\text{N}_{\text{II}})$ 1,68(0,03) Å; $\angle \text{NPN}$ 100(3)°; $\angle \text{PNP}$ 117(4)°; сумма валентных углов атома азота α_{N} 345(2)°. Цепи PNPN в CXXII найдены плоскими в пределах 0,06(0,02) Å.



Представляют интерес два рентгенографических исследования циклических структур с тетракоординационным фосфором, выполненные в начале 60-х годов, но не упоминавшиеся в ранее опубликованных обзорах. В одном из этих исследований²⁷¹ найдено, что в молекуле CXXIII атом P и атом С метиленовой группы расположены в плоскостях ближайших к ним бензольных колец, а угол между этими плоскостями равен 22°.

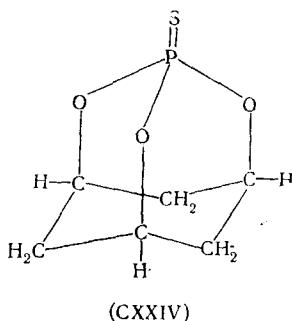


Геометрические параметры фосфорного фрагмента в CXXIII следующие:



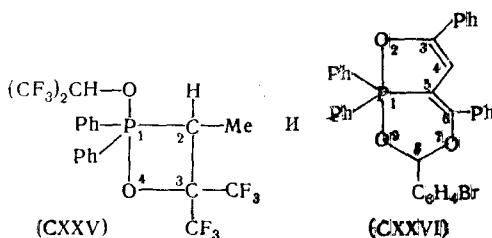
1.57 Å, $\angle \text{OP}=\text{O}$ 115°, $\angle \text{CPO}$ = 107°; $\angle \text{CP}=\text{O}$ 114°; $\angle (\text{CPC})_{\text{II}}$ 101°.

Во втором из упомянутых выше исследований²⁷² найдены следующие параметры молекулы **CXXIV**:



$r(-P_{\text{u}}=S) = 1.90(0.01)$ Å, $r(P_{\text{u}}-O_{\text{u}}) = 1.58(0.002)$ Å; $\angle OP=S = 113.7(0.9)^\circ$, $\angle OPO = 104.7(1.1)^\circ$, $\angle POC = 113.3(1.7)^\circ$. Все три атома кислорода в молекуле **CXXIV** занимают аксиальные положения по отношению к циклогексановому кольцу.

аксиальные положения по отношению к циклогексановому кольцу.



В обеих молекулах атомы кислорода занимают аксиальные положения. В случае **CXXV**²³⁷ атом Р находится в центре искаженной тригональной бипирамиды с 4-членным циклом в аксиально-экваториальной плоскости. Цикл неплоский, но с относительно небольшим диэдрическим углом $C_2PO_4/C_2C_3O_4 = 11^\circ$, что соответствует выходу атомов из средней плоскости цикла не более чем на 0,06 Å. Основные геометрические параметры молекулы **CXXV**: $r(P_{\text{ц}}O_4)$ 1,79(0,01) Å; $r(P_{\text{ц}}O_4)_a$ 1,71(0,01) Å; $r(P_{\text{ц}}C_3)_a$ 1,83(0,02) Å; $r(P_{\text{ц}}C_3)$ 1,79 (средн.) Å; $\angle C_2PO_4$ 75,5 (0,6)°; $\angle PO_4C_3$ 94,8 (1,0)°; $\angle PC_2C_3$ 94,8 (1,0)°.

В молекуле **CXXXVI**²⁷⁴ атом Р находится в центре почти правильной тригональной бипирамиды. Оба цикла аксиально-экваториальные. Пятичленный цикл — плоский, с параметрами r ($P_{\text{D}}\text{O}_{\text{C}}$)_а 1,786 (0,006) Å; r ($P_{\text{D}}\text{C}_{\text{ц}}$)_о 1,815 (0,006) Å; $\angle(\text{OPC})$ 87,3 (0,2)°; $\angle(\text{POC})$ 113,8 (0,2)°.

Параметры неплоского 6-членного цикла: $r(\text{P}_n\text{O}_n)_a = 1,737(0,006) \text{ \AA}$; $\angle \text{OPC} = 92,7(0,2)^\circ$; $\angle \text{POC} = 113,3(0,2)^\circ$.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Татевский, Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах, МГУ, М., 1953.
 2. В. М. Татевский, ДАН, **101**, 515, 901 (1955).
 3. В. М. Татевский, В. П. Спиридовонов, Вестник МГУ, сер. хим., **4**, 3 (1962).
 4. D. E. C. Corbridge, M. S. Pearson, C. Walling, Topics in Phosphorous Chemistry, Intersc. Publ., N. Y., London, Sydney, 1966, v. 3, p. 57—394.
 5. M. J. Gallagher, I. D. Jenkins, Topics in stereochemistry, Intersc., Publ., N. Y., London, Sydney, Toronto, 1968, v. 3.
 6. A. H. Cowley, J. Chem. Educ., **41**, 530 (1964).
 7. A. H. Cowley, Chem. Rev., **65**, 617 (1965).

8. R. A. Shaw, B. W. Fitzsimmons, B. S. Smith, Там же, **62**, 247 (1962).
9. N. L. Paddock, Quart. Rev., **18**, 168 (1964).
10. А. Ф. Грапов, Н. Н. Мельников, Л. В. Разводовская, Усп. химии, **39**, 39 (1970).
11. Л. С. Хайкин, Л. В. Вилков, Усп. химии, **40**, 2174 (1971).
12. Л. Паулинг, Природа химической связи, ГОНТИ, Хим. лит., М., 1947.
13. G. J. Bullen, P. R. Mallinson, Chem. Comm., **1969**, 132.
14. W. C. Hamilton, Acta cryst., **8**, 199 (1955).
15. P. Goldstein, Ph. D. Dissertation, Princeton University, 1964.
16. P. Goldstein, R. A. Jacobson, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2457 (1962).
17. K. Dimroth, P. Högmann, Chem. Ber., **99**, 1325 (1966).
18. R. Allmann, Там же, **99**, 1332 (1966).
19. I. Kawada, R. Allmann, Angew. Chem., **80**, 40 (1968).
20. J. C. J. Bart, J. J. Daly, J. Chem. Soc., **1970A**, 567.
21. W. Fischer, E. Hellner, A. Chatzidakis, K. Dimroth, Tetrahedron Letters, **1968**, 6227.
22. J. J. Daly, J. Chem. Soc., **1970A**, 1832.
23. U. Thewalt, Angew. Chem., **81**, 783 (1969).
24. U. Thewalt, C. E. Bugg, Acta cryst., **28B**, 871 (1972).
25. G. Markl, Angew. Chem., **78**, 907 (1966).
26. R. Vilceann, A. Balint, Z. Simon, Nature, **217**, 61 (1966).
27. B. Bak, D. Christensen, L. Hansen, J. Rastrup-Andersen, J. Chem. Phys., **24**, 720 (1956).
28. L. Nygaard, J. T. Nielsen, J. Kirchheiner, G. Maltesen, J. Rastrup-Andersen, G. O. Sorensen, J. Mol. Struct., **3**, 491 (1969).
29. Р. Хадсон, Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений, «Мир», М., 1967, стр. 43—47.
30. P. Goggan, J. P. Engel, A. T. McPhail, L. D. Quin, J. Am. Chem. Soc., **92**, 5779 (1970).
31. W. P. Ozbirn, R. A. Jacobson, J. C. Clerdy, Chem. Comm., **1971**, 1062.
32. В. А. Наумов, В. Н. Семашко, Ж. структ. химии, **11**, 979 (1970).
33. В. А. Наумов, В. Н. Семашко, ДАН, **193**, 348 (1970).
34. M. ul-Haque, J. Chem. Soc., **1970B**, 711.
35. W. Egan, R. Tang, G. Zon, K. Mislow, J. Am. Chem. Soc., **92**, 1442 (1970).
36. A. M. Aguiar, K. C. Hansen, G. S. Reddy, Там же, **89**, 3067 (1967).
37. A. M. Aduiar, K. C. Hansen, Там же, **89**, 4235 (1967).
38. R. L. R. Towns, R. Majeste, J. N. Brown, L. M. Trefonas, J. Heterocyclic Chem., **7**, 835 (1970).
39. M. T. Bowers, R. A. Beandet, H. Cooldwhite, R. Tang, J. Am. Chem. Soc., **91**, 17 (1969).
40. A. T. McPhail, J. J. Breen, L. D. Quin, Там же, **93**, 2574 (1971).
41. A. T. McPhail, J. J. Breen, J. H. Somers, J. C. H. Steele, L. D. Quin, Chem. Comm., **1971**, 1020.
42. D. D. Swank, C. N. Caughlan, Там же, **1968**, 1051.
43. M. ul-Haque, J. Chem. Soc., **1970B**, 938.
44. M. ul-Haque, Там же, **1971B**, 117.
45. M. ul-Haque, Там же, **1970B**, 934.
46. В. А. Наумов, В. Н. Семашко, ДАН, **200**, 882 (1971).
47. F. Alver, H. M. Kjøge, Acta chem. Scand., **23**, 1101 (1969).
48. J. D. Lee, G. W. Goodacre, Acta cryst., **25B**, 2127 (1969).
49. L. D. Lee, G. W. Goodacre, Там же, **26B**, 507 (1970).
50. C. Moret, L. M. Trefonas, J. Am. Chem. Soc., **91**, 2255 (1969).
51. E. Alver, B. N. Holtedahl, Acta chem. Scand., **21**, 356 (1967).
52. Л. В. Вилков, Л. С. Хайкин, А. Ф. Васильев, Н. П. Игнатова, Н. Н. Мельников, В. В. Негребецкий, Н. И. Швецов-Шиловский, ДАН, **197**, 1081 (1971).
53. А. Ф. Васильев, Л. В. Вилков, Н. П. Игнатова, Н. Н. Мельников, В. В. Негребецкий, Н. И. Швецов-Шиловский, Л. С. Хайкин, Там же, **183**, 95 (1968).
54. В. А. Наумов, Н. А. Гуляева, М. А. Пудовик, Там же, **203**, 590 (1972).
55. T. S. Samegor, J. C. S. Perkin II, **1972**, 591.
56. Л. В. Вилков, Л. С. Хайкин, А. Ф. Васильев, Т. Л. Италианская, Н. Н. Мельников, В. В. Негребецкий, Н. И. Швецов-Шиловский, ДАН, **187**, 1293 (1969).
57. В. А. Наумов, М. А. Пудовик, Там же, **203**, 351 (1972).
58. В. В. Негребецкий, Н. П. Игнатова, Н. И. Швецов-Шиловский, Н. Н. Мельников, Ж. структ. химии, **11**, 633 (1970).
59. M. L. Ziegler, J. Weiss, Angew. Chem., **81**, 430 (1969).
60. R. Stahlberg, E. Steger, Spectrochim. acta, **23A**, 2185 (1967).

61. E. Steger, G. Mildner, *Naturforsch.*, **16B**, 836 (1961).
62. A. C. Chapman, N. L. Paddock, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 635.
63. D. P. Craig, Там же, **1959**, 997; **1961**, 430.
64. I. C. Hisatsune, *Spectrochim. acta*, **25A**, 301 (1969).
65. G. E. Coxon, D. B. Sowerby, Там же, **24A**, 2145 (1968).
66. T. R. Manley, D. A. Williams, *Polymer*, **10**, 307 (1969).
67. H. R. Allcock, G. F. Konopski, R. L. Kugel, E. G. Stroh, *Chem. Comm.*, **1970**, 985.
68. U. Klement, A. Schmidpeter, *Naturforsch.*, **23B**, 1610 (1968).
69. J. Trotter, S. H. Whitlow, *J. Chem. Soc.*, **1970A**, 460.
70. N. V. Mani, A. J. Wagner, *Acta cryst.*, **27B**, 51 (1971).
71. W. C. Marsh, J. Trotter, *J. Chem. Soc.*, **1971A**, 1482.
72. F. R. Ahmed, P. Singh, W. H. Barnes, *Acta cryst.*, **25B**, 316 (1969).
73. J. B. Faught, T. Moeller, I. C. Paul, *Inorg. Chem.*, **9**, 1656 (1970).
74. W. C. Marsh, J. Trotter, *J. Chem. Soc.*, **1971A**, 169.
75. H. R. Allcock, M. T. Stein, J. A. Stanko, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3173 (1971).
76. L. A. Siegel, J. H. van den Hende, *J. Chem. Soc.*, **1967A**, 817.
77. M. I. Davis, J. W. Paul, *J. Mol. Struct.*, **9**, 476 (1971).
78. A. W. Dougill, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 3211.
79. M. I. Davis, J. W. Paul, *J. Mol. Struct.*, **12**, 249 (1972).
80. G. J. Bullen, *J. Chem. Soc.*, **1971A**, 1450.
81. H. Zoer, A. J. Wagner, *Acta cryst.*, **26B**, 1812 (1970).
82. M. W. Dougill, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 5471.
83. G. J. Bullen, Там же, **1962**, 3192.
84. G. J. Bullen, P. R. Mallinson, A. H. Burr, *Chem. Comm.*, **1969**, 691.
85. G. B. Ansell, G. J. Bullen, *J. Chem. Soc.*, **1971A**, 2498.
86. H. McD. McGeachin, F. R. Tromans, Там же, **1961**, 4777.
87. R. Hazekamp, T. Migchelsen, A. Vos, *Acta cryst.*, **15**, 539 (1962).
88. A. J. Wagner, A. Vos, Там же, **24B**, 707 (1968).
89. G. J. Bullen, P. A. Tucker, *Chem. Comm.*, **1970**, 1185.
90. A. W. Schlueter, R. A. Jacobson, *J. Chem. Soc.*, **1969A**, 2317.
91. A. J. Wagner, A. Vos, *Acta cryst.*, **24B**, 1423 (1968).
92. N. L. Paddock, J. Trotter, S. H. Whitlow, *J. Chem. Soc.*, **1968A**, 2227.
93. E. Giglio, F. Pompa, A. Ripamonti, *J. Polymer. Sci.*, **59**, 293 (1962).
94. C. W. Allen, J. B. Faught, T. Moeller, I. C. Paul, *Inorg. Chem.*, **8**, 1719 (1969).
95. N. V. Mani, F. R. Ahmed, W. H. Barnes, *Acta cryst.*, **19**, 693 (1965).
96. N. V. Mani, F. R. Ahmed, W. H. Barnes, Там же, **21**, 375 (1966).
97. R. Olthof, Там же, **25B**, 2040 (1969).
98. W. C. Marsh, J. Trotter, *J. Chem. Soc.*, **1971A**, 573.
99. W. C. Marsh, J. Trotter, Там же, **1971A**, 569.
100. J. C. van den Grampel, A. Vos, *Acta cryst.*, **25B**, 651 (1969).
101. F. R. Ahmed, D. R. Pollard, Там же, **27B**, 163 (1971).
102. D. R. Pollard, F. R. Ahmed, Там же, **27B**, 172 (1971).
103. J. Trotter, S. H. Whitlow, *J. Chem. Soc.*, **1970A**, 455.
104. W. Harrison, J. Trotter, J. C. S. Dalton, **1972**, 623.
105. R. Olthof, T. Migchelsen, A. Vos, *Acta cryst.*, **19**, 596 (1965).
106. T. Migchelsen, R. Olthof, A. Vos, Там же, **19**, 603 (1965).
107. B. Berking, D. Mootz, Там же, **24B**, 740 (1971).
108. J. V. Pustinger, W. T. Cave, M. L. Nielsen, *Spectrochim. acta*, **15**, 909 (1959).
109. K. Lunkwitz, E. Steger, Там же, **23A**, 2593 (1967).
110. E. Steger, K. Lunkwitz, *J. Mol. Struct.*, **3**, 67 (1969).
111. E. Steger, K. Lunkwitz, *Ztschr. anorg. Chem.*, **313**, 262 (1961).
112. Б. А. Гранжан, А. Ф. Грапов, А. В. Разводовская, Н. Н. Мельников, *ЖХХ*, **39**, 1501 (1969).
113. E. L. Muettterties, W. Mahler, R. Schmutzler, *Inorg. Chem.*, **2**, 613 (1963).
114. E. L. Muettterties, W. Mahler, K. J. Packer, R. Schmutzler, Там же, **3**, 1298 (1964).
115. A. J. Downs, *Chem. Comm.*, **1967**, 628.
116. A. C. Chapman, W. S. Holmes, N. L. Paddock, H. T. J. Seale, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 1825.
117. M. P. Yagupsky, *Inorg. Chem.*, **6**, 1770 (1967).
118. J. Weiss, G. Hartmann, *Naturforsch.*, **21B**, 891 (1966).
119. G. B. Ansell, G. J. Bullen, *J. Chem. Soc.*, **1968A**, 3026.
120. A. Almeningen, B. Andersen, E. E. Astrup, *Acta chem. Scand.*, **23**, 2179 (1969).
121. J. W. Cox, E. R. Corey, *Chem. Comm.*, **1967**, 123.

122. L. G. Hoard, R. A. Jacobson, J. Chem. Soc., **1966A**, 1203.
 123. H. Hess, D. Forst, Ztschr. anorg. Chem., **342**, 240 (1966).
 124. J. Weiss, G. Hartmann, Там же, **351**, 152 (1967).
 125. Б. А. Наумов, Н. М. Зарипов, В. Г. Дашевский, ДАН, **188**, 1062 (1969).
 126. Б. А. Наумов, Н. М. Зарипов, Ж. структ. химии, **11**, 1108 (1970).
 127. Б. А. Арбузов, В. А. Наумов, С. А. Шайдуллин, Э. Г. Мукменев, ДАН, **204**, 859 (1972).
 128. Б. А. Наумов, Н. М. Зарипов, Ж. структ. химии, **13**, 768 (1972).
 129. T. A. Steitz, W. N. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2488 (1965).
 130. Y.-Y. H. Chiu, W. N. Lipscomb, Там же, **91**, 4150 (refinement) (1969).
 131. M. G. Newton, J. R. Cox, J. A. Bertrand, Там же, **88**, 1503 (1966).
 132. D. Swank, C. N. Caughlan, F. Ramirez, O. P. Madan, C. P. Smith, Там же, **89**, 6503 (1967).
 133. M. ul-Haque, C. N. Caughlan, J. H. Hargis, W. G. Bentruude, J. Chem. Soc., **1970A**, 1786.
 134. M. G. B. Drew, J. Rodgers, Acta cryst., **28B**, 924 (1972).
 135. R. C. G. Killeen, J. L. Lawrence, I. M. Magennis, Там же, **27B**, 189 (1971).
 136. M. ul-Haque, C. N. Caughlan, W. L. Moats, J. Org. Chem., **35**, 1446 (1970).
 137. W. Murayama, M. Kainoshio, Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 1819 (1969).
 138. H. J. Giess, Rec. trav. chim., **86**, 362 (1967).
 139. D. M. Nimrod, D. R. Fitzwater, J. G. Verkade, J. Am. Chem. Soc., **90**, 2780 (1968).
 140. T. A. Beineke, Acta cryst., **25B**, 413 (1969).
 141. J. Rodgers, D. W. White, J. G. Verkade, J. Chem. Soc., **1971A**, 77.
 142. D. M. Nimrod, Inorg. chim. acta, **2**, 149 (1968).
 143. L. D. Quin, H. E. Shook, Tetrahedron Letters, **1965**, 2193.
 144. B. Fontal, H. Goldwhite, Tetrahedron, **22**, 3275 (1966).
 145. R. H. Cox, M. G. Newton, B. S. Campbell, J. Am. Chem. Soc., **93**, 528 (1971).
 146. D. Gagnaire, J. B. Robert, J. Verrier, Bull. soc. chim. France, **1966**, 3719.
 147. P. Haake, J. P. McNeal, E. J. Goldsmith, J. Am. Chem. Soc., **90**, 715 (1968).
 148. R. F. M. White, J. Mol. Str., **6**, 75 (1970).
 149. J. G. Verkade, R. W. King, C. W. Heitsch, Inorg. Chem., **3**, 884 (1964).
 150. D. Z. Denney, D. B. Denney, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1830 (1966).
 151. G. Aksnes, R. Eriksen, K. Mellingen, Acta chem. Scand., **21**, 1028 (1967).
 152. D. Gagnaire, J. B. Robert, J. Verrier, Bull. soc. chim. France, **1967**, 2249.
 153. А. В. Богатский, А. А. Колесник, Ю.Ю. Самитов, Т. Д. Бутова, ЖОХ, **37**, 1048 (1967).
 154. J. H. Hargis, W. G. Bentruude, Tetrahedron Letters, **1968**, 5365.
 155. D. Gagnaire, J. B. Robert, J. Verrier, Bull. soc. chim. France, **1968**, 2392.
 156. D. W. White, G. K. McEwen, J. G. Verkade, Tetrahedron Letters, **1968**, 5369.
 157. F. R. Farmer, Diss. Abstr., **28B**, 2767 (1968).
 158. J. P. Albrand, D. Gagnaire, J. B. Robert, M. Haemers, Bull. Soc. chim. France, **1969**, 3496.
 159. C. Bodkin, J. P. Simpson, Chem. Comm., **1969**, 829.
 160. W. G. Bentruude, J. H. Hargis, P. E. Rusek, Chem. Comm., **1969**, 296.
 161. R. S. Edmundson, Tetrahedron Letters, **1969**, 1905.
 162. M. Mikolajczyk, Chem. Comm., **1969**, 1221.
 163. M. Mikolajczyk, H. M. Schiebel, Angew. Chem., Int. Educ., **8**, 511 (1969).
 164. J. H. Finley, D. B. Denney, J. Am. Chem. Soc., **92**, 362 (1970).
 165. W. G. Bentruude, J. H. Hargis, J. Am. Chem. Soc., **92**, 7136 (1970).
 166. D. W. White, R. D. Bertrand, G. K. McEwen, J. G. Verkade, Там же, **92**, 7125 (1970).
 167. W. G. Bentruude, K. C. Yee, Tetrahedron Letters, **1970**, 3999.
 168. Б. А. Арбузов, Р. П. Аршинова, ДАН, **195**, 835 (1970).
 169. C. L. Bodkin, P. Simpson, J. Chem. Soc., **1971B**, 1136.
 170. W. G. Bentruude, K. C. Yee, R. D. Bertrand, D. M. Grant, J. Am. Chem. Soc., **93**, 797 (1971).
 171. Э. Е. Ницантьев, А. А. Борисенко, И. С. Насоновский, Е. Н. Магросов, ДАН, **196**, 121 (1971).
 172. K. Bergesen, P. Albrechtsen, Acta chem. Scand., **25**, 2257 (1971).
 173. L. D. Quin, J. P. Gratz, R. E. Montgomery, Tetrahedron Letters, **1965**, 2187.
 174. K. Bergesen, Acta chem. Scand., **21**, 578 (1967).
 175. W. S. Wadsworth, J. Org. Chem., **32**, 1603 (1967).
 176. K. D. Bartle, R. S. Edmundson, D. W. Jones, Tetrahedron, **23**, 1701 (1967).
 177. R. S. Edmundson, E. W. Mitchell, J. Chem. Soc., **1968C**, 2091.
 178. L. D. Hall, R. B. Malcolm, Chem. Ind., **1968**, 92.
 179. K. Bergesen, Acta chem. Scand., **22**, 1366 (1968).
 180. W. G. Bentruude, J. H. Hargis, Chem. Comm., **1969**, 1113.
 181. M. Kainoshio, T. Shimozawa, Tetrahedron Letters, **1969**, 865.

182. J. P. Majoral, J. Navech, C. r., **268C**, 2117 (1969).
 183. J. P. Majoral, R. Kraemer, J. Devillers, J. Navech, Bull. soc. chim. France, **1970**, 3917.
 184. K. Bergesen, Acta chem. Scand., **24**, 1122 (1970).
 185. K. Bergesen, A. Berg e, Там же, **24**, 1844 (1970).
 186. K. Bergesen, Там же, **24**, 2019 (1970).
 187. A. R. Katritzky, M. R. Nesbit, J. Chem. Soc., **1970B**, 140.
 188. J. P. Majoral, J. Navech, Bull. soc. chim. France, **1971**, 95.
 189. J. P. Majoral, J. Navech, Там же, **1971**, 1331.
 190. Б. А. Арбузов, Р. П. Аршинова, В. М. Зороастрова, ДАН, **199**, 1061 (1971).
 191. K. Bergesen, T. Vikane, Acta chem. Scand., **25**, 1147 (1971).
 192. D. W. White, G. K. McEven, R. D. Bertrand, J. G. Verkade, J. Chem. Soc., **1971B**, 1454.
 193. K. C. Yee, W. G. Bentruude, Tetrahedron Letters, **1971**, 2775.
 194. W. C. Hamilton, S. J. LaPlaca, F. Ramirez, C. P. Smith, J. Am. Chem. Soc., **89**, 2268 (1967).
 195. R. D. Spratley, W. C. Hamilton, J. Ladell, Там же, **89**, 2272 (1967).
 196. G. Chioccola, J. J. Daly, J. Chem. Soc., **1968A**, 568.
 197. I. Kawamoto, T. Hata, Y. Kishida, C. Tamura, Tetrahedron Letters, **1971**, 2417.
 198. D. Gorenstein, F. H. Westheimer, J. Am. Chem. Soc., **89**, 2762 (1967).
 199. F. Ramirez, J. E. Pilot, O. P. Madan, C. P. Smith, Там же, **90**, 1275; 3299 (1968).
 200. F. Ramirez, C. P. Smith, J. F. Pilot, Там же, **90**, 6728 (1968).
 201. F. Ramirez, C. P. Smith, J. F. Pilot, A. S. Gulati, J. Org. Chem., **33**, 3787 (1968).
 202. D. Gorenstein, F. H. Westheimer, J. Am. Chem. Soc., **92**, 634 (1970).
 203. D. Gorenstein, Там же, **92**, 644 (1970).
 204. R. E. Duff, R. K. Огам, S. Trippett, Chem. Comm., **1971**, 1011.
 205. J. R. Corfield, N. J. DeAth, S. Trippett, Там же, **1970**, 1502.
 206. P. Haake, R. D. Cook, T. Koizumi, P. S. Ossip, W. Schwartz, D. A. Tyssele, J. Am. Chem. Soc., **92**, 3828 (1970).
 207. D. Z. Denney, D. W. White, D. B. Denney, Там же, **93**, 2066 (1971).
 208. B. C. Chang, W. E. Conrad, D. B. Denney, D. Z. Denney, R. Edelman, R. L. Powell, D. W. White, Там же, **93**, 4004 (1971).
 209. R. S. Berry, J. Chem. Phys., **32**, 933 (1960).
 210. R. R. Holmes, R. M. Deiters, J. Am. Chem. Soc., **90**, 5021 (1968).
 211. E. L. Muetterties, Там же, **91**, 4115 (1969).
 212. F. H. Westheimer, Acc. Chem. Res., **1**, 70, (1968).
 213. F. Ramirez, Там же, **1**, 168 (1968).
 214. K. Mislow, Там же, **3**, 321 (1970).
 215. G. M. Whitesides, H. L. Mitchell, J. Am. Chem. Soc., **91**, 5384 (1969).
 216. E. L. Muetterties, W. Mahler, R. Schmutzler, Inorg. Chem., **2**, 613 (1963).
 217. P. C. Haake, F. H. Westheimer, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1102 (1961).
 218. D. A. Usher, E. A. Dennis, F. H. Westheimer, Там же, **87**, 2320 (1965).
 219. D. W. J. Cruickshank, J. Chem. Soc., **1961**, 5486.
 220. H. M. Ondik, Acta cryst., **18**, 226 (1965).
 221. D. A. Koster, A. J. Wagner, J. Chem. Soc., **1970A**, 435.
 222. В. И. Андрианов, Н. Г. Бокий, В. Д. Черепинский-Малов, Б. Л. Тарнопольский, Ю. Т. Стручков, Ж. структ. химии, **10**, 865 (1969).
 223. В. Д. Черепинский-Малов, А. И. Гусев, И. А. Нуретдинов, Ю. Т. Стручков, Там же, **12**, 126 (1971).
 224. D. W. J. Cruickshank, Acta cryst., **17**, 679 (1964).
 225. D. W. J. Cruickshank, Там же, **17**, 677 (1964).
 226. F. C. Mijlhoff, J. Portheine, C. Komerg, Rec. trav. chim., **86**, 257 (1967).
 227. A. J. Stosick, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1130 (1939).
 228. B. Beagley, D. W. J. Cruickshank, T. C. Hewitt, K. H. Jost, Trans. Faraday Soc., **65**, 1219 (1969).
 229. B. Beagley, D. W. J. Cruickshank, T. C. Hewitt, Там же, **63**, 836 (1967).
 230. G. J. Palenik, J. Donohue, Acta cryst., **15**, 564 (1962).
 231. J. Donohue, Там же, **15**, 708 (1962).
 232. J. C. J. Bart, Там же, **25B**, 762 (1969).
 233. F. Sanz, J. J. Daly, J. Chem. Soc., **1971A**, 1083.
 234. C. J. Spencer, W. N. Lipscomb, Acta cryst., **14**, 250 (1961).
 235. C. J. Spencer, F. G. Simpson, W. N. Lipscomb, Там же, **15**, 509 (1962).
 236. J. J. Daly, J. Chem. Soc., **1964**, 6147.
 237. J. J. Daly, Там же, **1966A**, 1020.

238. J. J. Daly, Там же, **1965**, 4789.
 239. J. J. Daly, Там же, **1966A**, 428.
 240. L. R. Maxwell, V. M. Mosley, S. B. Hendricks, *J. Chem. Phys.*, **3**, 698 (1935).
 241. A. Brown, S. Rudquist, *Acta cryst.*, **19**, 684 (1965).
 242. Von H. Thurn, H. Krebs, Там же, **25B**, 125 (1969).
 243. R. L. Amster, N. B. Colthup, W. A. Henderson, *Spectrochim. acta*, **19**, 1841 (1963).
 244. A. H. Cowley, R. P. Pinnell, *Topics in Phosphorous Chemistry*, vol. 4, Intersc. Publ., N. Y., 1967.
 245. W. Mahler, A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 251 (1957); **80**, 2462 (1958).
 246. W. A. Henderson, M. Epstein, F. S. Seichter, Там же, **85**, 2462 (1963).
 247. H. S. Gutowsky, C. J. Hoffmann, Там же, **72**, 575 (1950).
 248. H. J. Bernstein, J. Powling, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1083 (1950).
 249. L. Pauling, M. Simonetta, Там же, **20**, 29 (1952).
 250. J. R. Durig, J. M. Casper, *J. Mol. Str.*, **5**, 351 (1970).
 251. M. Grayson, E. J. Griffith, *Topics in Phosphorous Chemistry*, vol. 3, Intersc. Publ., N. Y., 1966.
 252. J. D. Lee, G. W. Goodacre, *Acta cryst.*, **27B**, 1841 (1971).
 253. J. D. Lee, G. W. Goodacre, Там же, **27B**, 1055 (1971).
 254. P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 300.
 255. J. J. Daly, Там же, **1964**, 4065.
 256. F. W. B. Einstein, B. R. Penfold, Q. T. Tapsell, *Inorg. Chem.*, **4**, 186 (1965).
 257. Y. C. Leung, J. Wasger, S. Van Houten, A. Vos, G. A. Wiegers, E. H. Wiebenga, *Acta cryst.*, **10**, 574 (1957).
 258. П. А. Акишин, Н. Г. Рамбиди, Ю. С. Ежов, Ж. неорг. химии, **5**, 747 (1960).
 259. D. A. Wright, B. R. Penfold, *Acta cryst.*, **12**, 455 (1959).
 260. G. W. Hunt, A. W. Cordes, *Inorg. Chem.*, **10**, 1935 (1971).
 261. S. Van Houten, E. H. Wiebenga, *Acta cryst.*, **10**, 156 (1957).
 262. A. Vos, R. Olthof, F. Van Bolhuis, R. Botterweg, Там же, **19**, 864 (1965).
 263. A. Vos, E. H. Wiebenga, Там же, **8**, 217 (1955).
 264. D. T. Dixon, F. W. B. Einstein, B. R. Penfold, Там же, **18**, 221 (1965).
 265. W. Hilmer, Там же, **25B**, 1229 (1969).
 266. E. Kewlen, A. Vos, Там же, **12**, 323 (1959).
 267. G. J. Penney, G. M. Sheldrick, Там же, **26B**, 2092 (1970).
 268. G. J. Penney, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc.*, **1971A**, 245.
 269. K. W. Muir, J. F. Nixon, *Chem. Comm.*, **1971**, 1405.
 270. W. van Doorn, G. W. Hunt, P. W. Perry, A. W. Cordes, *Inorg. Chem.*, **10**, 2591 (1971).
 271. P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3733.
 272. P. Andersen, K. E. Hjortaas, *Acta chem. Scand.*, **14**, 829 (1960).
 273. M. ul-Haque, C. N. Caughlan, F. Ramirez, J. F. Pilot, C. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5229 (1971).
 274. D. D. Swank, C. N. Caughlan, F. Ramirez, J. F. Pilot, Там же, **93**, 5236 (1971).

Химический факультет
МГУ им. М. В. Ломоносова