

УДК 538.27 : 546.18

## ПРИМЕНЕНИЕ ПРОТОННОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОСФОРОГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Б. И. Ионин и Т. Н. Тимофеева*

В обзоре рассматриваются методы анализа спектров ПМР фосфороганических соединений, обобщаются основные закономерности по химическим сдвигам протонов и константам протон-протонного и протон-фосфорного спин-спинового взаимодействия, рассматриваются основные направления исследований фосфороганических соединений методом ПМР.

Библиография — 167 наименований.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	758
II. Особенности анализа сложных спектров ПМР фосфороганических соединений . . . . .	759
III. Протонные химические сдвиги . . . . .	764
IV. Спин-спиновая связь в фосфороганических соединениях . . . . .	768
V. Основные направления исследований фосфороганических соединений методом ПМР . . . . .	778

### I. ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР), в особенности протонного магнитного резонанса (ПМР), обусловлено широкими возможностями применения этого метода в химии как для структурных и физико-химических исследований, так и для более глубокого проникновения в электронную структуру сложных органических молекул. Принципиальным отличием ЯМР от других распространенных спектроскопических методов является наличие в спектрах двух групп перекрестных параметров — химических сдвигов эквивалентных ядер и констант спин-спиновой связи между магнитно неэквивалентными ядрами, что приводит к существенному повышению надежности и конкретности получаемой информации. За последнее десятилетие метод ЯМР по праву занял ведущее место среди других спектроскопических методов исследования органических соединений и фактически представляет собой теперь самостоятельную область науки.

Метод ЯМР особенно полезен при исследовании фосфороганических соединений вследствие наличия в их молекулах атомов фосфора, стабильный изотоп которого  $^{31}\text{P}$  (природное содержание 100%) обладает магнитным моментом и ядерным спином  $\frac{1}{2}$ , что позволяет получать дополнительные параметры — химические сдвиги фосфора ( $\delta_{\text{P}}$ ) и константы спин-спиновой связи фосфора с протонами и другими магнитными ядрами молекулы. Интерес к этим параметрам проявился уже в первых фундаментальных исследованиях по ЯМР<sup>1, 2</sup>. Современная техника ЯМР позволяет получать химические сдвиги фосфора как путем прямого резонанса на ядрах  $^{31}\text{P}$  (ЯМР  $^{31}\text{P}$ ), так и с использованием методов двойного ядерного резонанса (ЯМДР  $^1\text{H}$ — $\{^{31}\text{P}\}$  и  $^{19}\text{F}$ — $\{^{31}\text{P}\}$ )<sup>3–5</sup>. Благодаря накоплению обширных экспериментальных данных по химическим сдвигам фосфора<sup>2, 4–11</sup> в сочетании с теоретическим анали-

зом<sup>11-15</sup>, этот параметр может быть широко использован при разнообразных исследованиях соединений фосфора. Наряду с этим исследование фосфорорганических соединений методом монорезонанса на протонах (ПМР) сохраняет свое значение, так как протонный резонанс осуществляется на простейших приборах, доступных широкому кругу исследователей, и позволяет выявить большинство параметров спектра. Помимо исследования влияния фосфорсодержащих групп на протонные химические сдвиги ( $\delta_{\text{H}}$ ) и константы протон-протонного взаимодействия ( $J_{\text{HH}}$ ), метод ПМР позволяет, как правило, выявить константы спин-спиновой связи протонов и фосфора ( $J_{\text{HP}}$ ), а в отдельных случаях — также и константы спин-спиновой связи между ядрами фосфора ( $J_{\text{PP}}$ ). В прекрасных обзорах Мавеля<sup>16, 17</sup> тщательно собрана литература по этому вопросу, включая 1965 г.; в последующей обширной литературе описано применение ПМР как для идентификации фосфорорганических соединений, так и для выявления основных закономерностей в спектрах. Основной целью настоящего обзора является именно обобщение этих закономерностей, а также рассмотрение особенностей анализа спектров ПМР в применении к спектрам фосфорорганических соединений. По этой причине обзор не претендует на исчерпывающий охват всех работ по ПМР фосфорорганических соединений, однако в нем рассматриваются результаты некоторых наиболее крупных исследований, выходящих за рамки собственно ПМР фосфорорганических соединений.

## II. ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА СЛОЖНЫХ СПЕКТРОВ ПМР ФОСФОРОГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Взаимосвязь между положением и интенсивностью линий и параметрами спектров ПМР фосфорорганических соединений подчиняется общим закономерностям ЯМР<sup>18</sup>. Основное затруднение при анализе связано с тем, что монорезонанс на протонах оставляет вне спектра переходы в области резонанса фосфора. Тем не менее применение специальных приемов позволяет в отдельных случаях при наличии в молекулах небольшого числа ядер  $^{31}\text{P}$  (одно-два) определить большинство параметров спектра.

В случае соединений, содержащих один атом фосфора, таким приемом является использование *метода подспектров*. Полный протонный спектр этих соединений\* ( $\text{A}_m\text{B}_n\text{C}_k\text{X}$ ) можно представить как результат наложения двух более простых подспектров  $(\text{A}_m\text{B}_n\text{C}_k)'$  и  $(\text{A}_m\text{B}_n\text{C}_k)''$ , определяемых константами спин-спиновой связи только между протонами и так называемыми *эффективными сдвигами*, связанными с истинными протонными химическими сдвигами и протон-фосфорными константами спин-спиновой связи простыми соотношениями<sup>19</sup>:

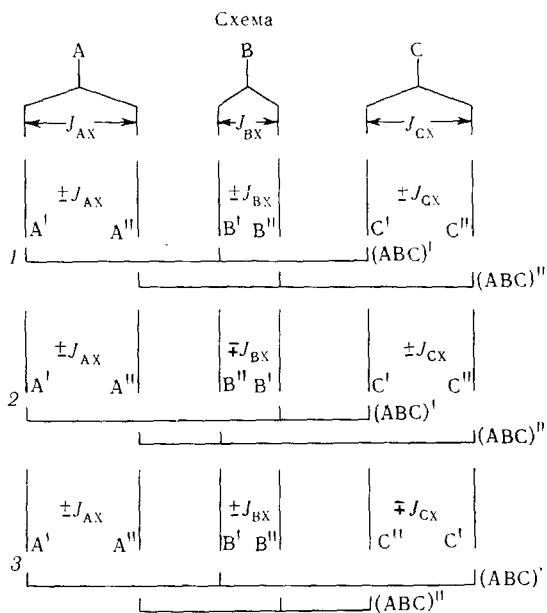
$$\nu'_A = \nu_A + \frac{1}{2} J_{AX}; \nu'_B = \nu_B + \frac{1}{2} J_{BX}; \nu'_C = \nu_C + \frac{1}{2} J_{CX} \dots$$

$$\nu''_A = \nu_A - \frac{1}{2} J_{AX}; \nu''_B = \nu_B - \frac{1}{2} J_{BX}; \nu''_C = \nu_C - \frac{1}{2} J_{CX} \dots$$

Использование метода подспектров весьма наглядно при определении относительных знаков констант  $J_{\text{HP}}$ . Действительно, в зависимости от относительных знаков  $J_{\text{AX}}$ ,  $J_{\text{BX}}$  и  $J_{\text{CX}}$  распределение линий полного

\* Буквами A, B, C обозначены протоны, буквой X — ядра фосфора. Символ  $\nu_K$  означает химический сдвиг ядра K относительно начала отсчета, выраженный в  $\text{cps}$ .

спектра между подспектрами должно быть произведено различно, в соответствии со схемой:



где 1 — три константы,  $J_{AX}$ ,  $J_{BX}$  и  $J_{CX}$  — одного знака; 2 — константа  $J_{BX}$  противоположна по знаку  $J_{AX}$  и  $J_{CX}$ ; 3 — константа  $J_{CX}$  противоположна по знаку  $J_{AX}$  и  $J_{BX}$ .

Если экспериментальный спектр позволяет однозначно соотнести линии по подспектрам, то, следовательно, возможно выбрать и относительные знаки констант спин-спиновой связи.

На рис. 1 приведены экспериментальный и теоретический спектры этиленовых протонов бис-диметиламида этиленфосфоновой кислоты<sup>20</sup>. Нетрудно видеть, что относительные интенсивности хорошо согласуются с принятым распределением по подспектрам, соответствующим одинаковым знакам констант  $J_{AX}$ ,  $J_{BX}$  и  $J_{CX}$ . Спектры алленовых производных с трехкоординационным (рис. 2) и четырехкоординационным атомом фосфора<sup>21</sup> (рис. 3) наглядно показывают, как изменяется соотношение интенсивностей линий при изменении знака константы. Так, в спектре ПМР бис-диметиламида пропадиенфосфинистой кислоты знаки констант одинаковы, тогда как в спектре бис-диметиламида пропадиенфосфоновой кислоты — различные. В этих спектрах большинство параметров можно получить прямым измерением.

Однако, если подспектр обладает высокой симметрией (например, подспектры АВ в АВХ или АА'ВВ' в АА'ВВ'Х<sup>21</sup>), однозначное соотнесение линий по подспектрам невозможно. В этом случае для полного анализа спектра необходимо изменить соотношение между химическими сдвигами и константами спин-спиновой связи, что может быть достигнуто использованием спектрометра с иной рабочей частотой<sup>23</sup>, или за счет применения специфических растворителей, изменяющих химические сдвиги отдельных протонов<sup>24</sup>.

Анализ подспектров, в зависимости от их сложности, можно проводить различными путями — вручную<sup>23</sup>, и использованием заранее вычисленных табличных данных<sup>25</sup>, например, таблиц Корио<sup>26, 27</sup>, стр. 587

или таблиц, составленных с учетом разрешающей способности спектрометров<sup>28</sup>, а также с применением электронных вычислительных машин и специальных программ<sup>20, 24, 29, 30</sup>.

Наличие в молекуле двух атомов фосфора может вызвать значительное усложнение спектра. Тем не менее в отдельных случаях возможен

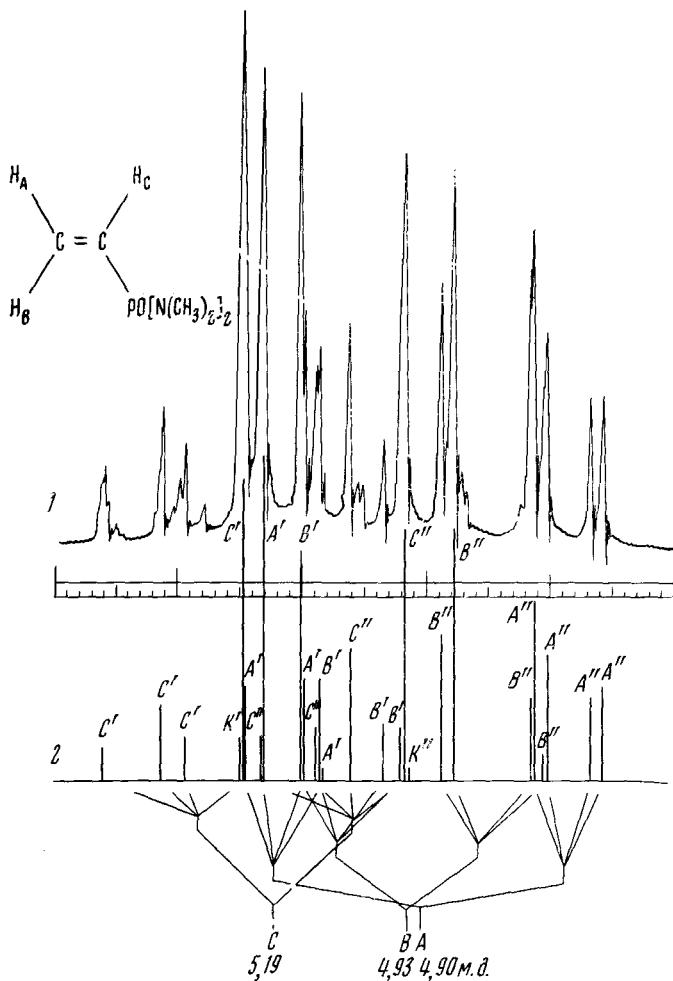


Рис. 1. Спектр ПМР этиленовых протонов бис-диметиламида этиленфосфоновой кислоты (спектр типа ABCX);  $J_{\text{CX}} = 30.9$ ,  $J_{\text{BX}} = 28.6$ ,  $J_{\text{AX}} = 58.0$ ,  $J_{\text{AB}} = 1.25$ ,  $J_{\text{BC}} = 18.25$ ,  $J_{\text{AC}} = 12.35$  Гц.  
1 — экспериментальный спектр при 100 Мгц,  
2 — теоретический спектр

частичный или полный анализ без применения вычислительных машин. Харрис<sup>31</sup> использовал определенные свойства симметрии системы  $\text{A}_n\text{XX}'\text{A}_{n'}$  и показал, что все параметры, определяющие вид такого спектра, могут быть получены прямым измерением и несложным расчетом. Если константа спин-спиновой связи между двумя группами протонов  $J_{\text{AA}'} = 0$ , спектр содержит теоретически  $2n+1$  пару линий, расположенных симметрично относительно  $\nu_{\text{A}'}$ , химического сдвига  $2n$  химически эквивалентных протонов. Поскольку в пределах каждой группы

протонов, A и A', ядра магнитно эквивалентны, константа спин-спиновой связи между протонами внутри группы не влияет на вид спектра и потому не может быть определена. Для выявления трех оставшихся параметров спектра  $J_{AX}$ ,  $J_{AX'}$  и  $J_X$  используются соотношения

$$N = |J_{AX} + J_{AX'}|; L = |J_{AX} - J_{AX'}|$$

Параметр N легко определяется по расстоянию между парой наиболее интенсивных линий спектра (рис. 4), на долю которых приходится половина общей интенсивности. Оставшиеся линии можно сгруппи-

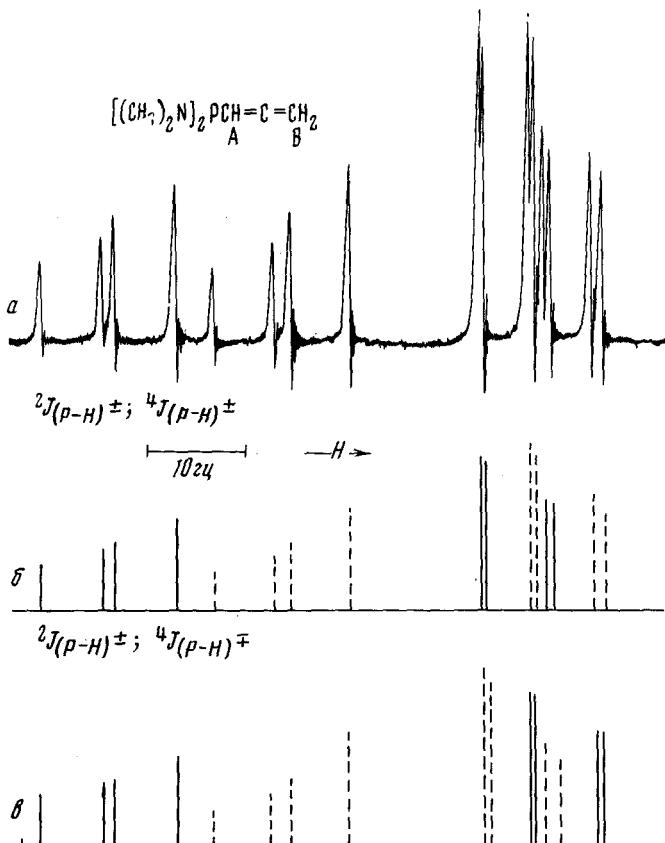


Рис. 2. Спектр ПМР алленовых протонов бис-диметиламида пропандиенфосфинистой кислоты (спектр типа AB<sub>2</sub>X). а — экспериментальный спектр при 60 Мгц, б, в — теоретические спектры при одинаковых или противоположных знаках констант  $^2J_{\text{p-H}}$  и  $^4J_{\text{p-H}}$

ровать в квартеты, каждый из которых соответствует определенному значению параметра  $\chi$ , принимающего целочисленные значения в пределах от 1 до  $n$ . Расстояние между более интенсивными внутренними линиями квартета связано с параметрами спектра соотношением

$$S_{\text{внутр.}}(\chi) = (\chi^2 L^2 + J_X^2)^{1/2} - [(\chi - 1)^2 L^2 + J_X^2]^{1/2}$$

Внешние линии квартета малоинтенсивны; расстояние между ними определяется подобным выражением

$$S_{\text{внешн.}}(\chi) = (\chi^2 L^2 + J_X^2)^{1/2} + [(\chi - 1)^2 L^2 + J_X^2]^{1/2}$$

Расстояние между внутренними линиями квартетов увеличивается по мере возрастания  $\chi$ , однако оно не превышает величины  $L$ , так что  $L$  можно грубо определить по спектру, найдя предел, к которому сходятся величины  $S_{\text{внутр.}}$ . Одновременно интенсивность этих линий быстро падает. То же касается и внешних линий квартетов, которые расходятся

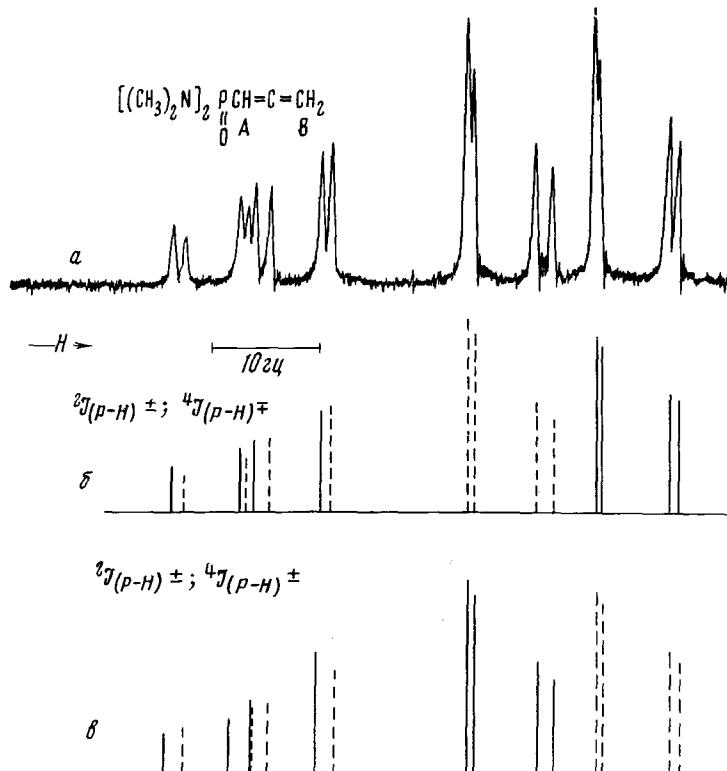


Рис. 3. Спектры ПМР бис-диметиламида пропандиенфосфоновой кислоты

от величины  $2L$ . Поскольку эти линии вообще малоинтенсивны, то удаётся в отдельных случаях наблюдать лишь первую пару линий ( $\chi=1$ ). Тогда константа  $|J_x|$  определяется прямым измерением по расстоянию между внешней и внутренней линией первого квартета ( $\chi=1$ ), а зная  $|J_x|$ , нетрудно, воспользовавшись приведенными выше выражениями, определить параметр  $L$ . Если внешние линии наблюдать не удается,  $|J_x|$  и  $L$  можно определить только по внутренним линиям первого и второго квартетов, однако точность при этом значительно ниже.

Существенно отметить, что в спектрах такого типа форма квартетов зависит только от двух параметров —  $L$  и  $|J_x|$ , поэтому их вид полностью определяется соотношением  $L/|J_x|$ . На рис. 4 показано изменение спектра  $A_3XX'A_3'$  в зависимости от этой величины; для спектров  $^{32}$  соединений с иным числом протонов общая картина сохраняется.

Полный анализ спектра  $A_nXX'A_n'$  позволяет определить только абсолютную величину константы  $J_x$ ; однако возможно определение относительных знаков  $J_{AX}$  и  $J_{AX'}$ ; если какие-либо из внутренних линий квартетов выходят за пределы дублета  $N$ , то эти две константы противоположны по знаку, в противном случае их знаки одинаковы. Если

константа  $J_A$  не равна нулю, то невелика, общий вид спектра сохраняется, причем каждая линия в квартетах дополнительно расщепляется; по величине этого расщепления можно определить величину  $J_A$ , хотя расчет довольно сложен<sup>33</sup>. Частным случаем такого спектра является простой спектр AA'XX'; как известно, полный анализ его не встречает никаких теоретических трудностей, причем возможно определить все

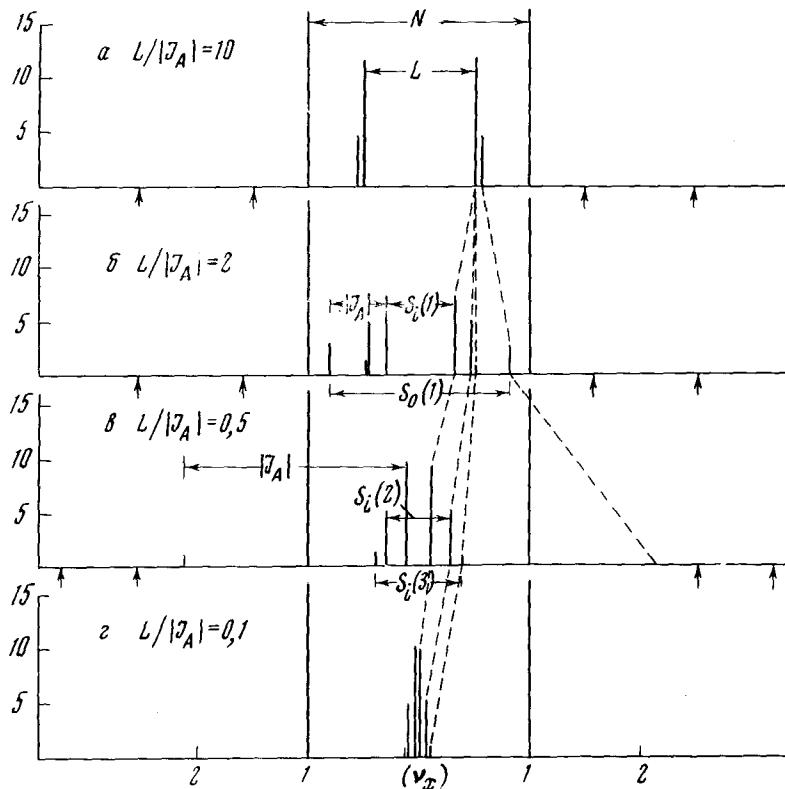


Рис. 4. Теоретические спектры системы A<sub>3</sub>XX'A<sub>3</sub>'

четыре константы спин-спиновой связи без применения таблиц либо электронных вычислительных машин<sup>34</sup>.

В этом разделе рассмотрены пути анализа сложных спектров ПМР фосфорорганических соединений. Можно отметить, что во многих случаях спектры ПМР являются простыми спектрами первого порядка и не требуют проведения специального анализа. Но для анализа спектров могут привлекаться дополнительные методы, в частности, гомоядерный и гетероядерный двойной и тройной резонанс и метод двухквантовых переходов<sup>35-37</sup>, а также замена магнитных ядер изотопами и анализ сигналов сателлитов <sup>13</sup>C, однако рассмотрение этих вопросов выходит за рамки настоящего обзора.

### III. ПРОТОННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ

Электроотрицательность фосфора по Полингу (см. 2.I в работе<sup>38</sup>) совпадает с электроотрицательностью водорода, и химический сдвиг метильных протонов в trimetilfosfinе находится в согласии с отме-

ТАБЛИЦА 1

Химические сдвиги и константы спин-спиновой связи  $I_{\text{HP}}$  в спектрах ПМР фосфорорганических соединений<sup>17</sup>

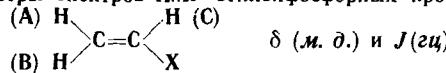
	Тип соединения	$\nu, \text{ м. д.}$	$J, \text{ гц}$
PH	$\text{PH}_3$	—	182,2
	$\text{P}^+\text{H}$	—	495—515
	$\text{P(O)H}$	—	490—710
	$\text{P(S)H}$	—	490—650
PCH	$\text{P(CH}_3)_3$	0,9	2,8
	$\text{P}^+(\text{CH}_3)_4$	2,5	14,4
	$\text{P(O)(CH}_3)_3$	1,9	13,4
	$\text{P(S)(CH}_3)_3$	1,8	13,0
PCCH	$\text{P(CH}_2\text{CO}_3)_3$	1,0	13,7
	$\text{P}^+(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$	1,3—1,6	18,0
	$\text{P(O)(CH}_2\text{CH}_3)_3$	1,1	16,3
	$\text{P(S)(CH}_2\text{CH}_3)_3$	1,8	11,3
	$\text{R}_2\text{P(C}\equiv\text{C)}_n\text{H } n \neq 1,2$	2,6—3,0	0,3—1,5
	$\text{R}_2\text{P(C}\equiv\text{C)}_n\text{CH}_3 \text{ } n = 1—3$	2,0—2,1	0,7—1,7
POCH	$\text{P(OCH}_3)_3$	3,6	10,5—11,5
	$\text{P(O)(OCH}_3)_3$	3,6	10,6—11,2
	$\text{P(S)(OCH}_3)_3$	3,7	13,0—13,4
	$\text{P(Se)(OCH}_3)_3$	3,7	14,1
PNCH	$\text{P[N(CH}_3)_2]_3$	2,5	8,5—9,2
	$\text{P(O)[N(CH}_3)_2]_3$	2,6	9,3—9,7
	$\text{P(S)[N(CH}_3)_2]_3$	2,6	10,8—11,1
PSCH	$\text{P(SCH}_3)_3$	2,3	9,8
	$\text{P(O)(SCH}_3)_3$	2,3	15,4—15,6
	$\text{P(S)(SCH}_3)_3$	2,4	17,5

ченной корреляцией химических сдвигов метильных протонов метилпроизводных элементов и электроотрицательностью элемента<sup>39</sup>. Однако из данных табл. 1 следует, что фосфоновые, тиофосфоновые и фосфоневые группировки обладают значительным деэкранирующим влиянием. Это влияние связано в первую очередь с атомным вкладом фосфорсодержащих групп в протонные химические сдвиги (передаваемым через химические связи) и обусловлено электроноакцепторными свойствами таких групп по сравнению с фосфиновой ( $\text{P}^{\text{III}}$ ) группой. Оценки атомного вклада<sup>23, 40</sup> в целом согласуются с данными по константам Гамметта, указывающим на слабые электроноакцепторные свойства фосфонатных групп (близки к карбоксильной группе или атому брома). То обстоятельство, что тиофосфонатные группы обладают большим деэкранирующим влиянием, чем фосфонатные, несмотря на меньшую электроотрицательность серы по сравнению с кислородом, определенно указывает на значительную магнитную анизотропию  $\text{P=S}$ -группы.

Хотя по оценке Мавеля и Мартина<sup>41</sup> группа  $\text{P=O}$  также должна обладать значительной магнитной анизотропией, более поздние исследования этого не подтвердили. В частности, практически полное совпадение химических сдвигов терминалных протонов (*цис*- и *транс*- по отношению к фосфору) в спектрах производных этиленфосфоновой кислоты (табл. 2)<sup>20, 24, 42</sup>, а также малое различие химических сдвигов *цис*- и *транс*-протонов в изомерных пропенфосфонатах<sup>43</sup> и других аналогичных производных<sup>24, 44</sup> указывают на незначительную роль магнит-

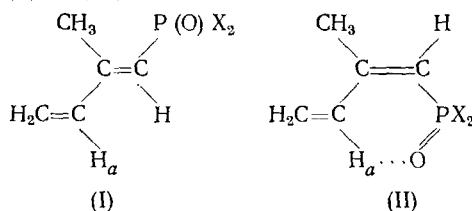
ТАБЛИЦА 2

Параметры спектров ПМР этиленфосфорных производных

 $\delta$  (м. д.) и  $J$  (герц)

Фосфорсодержащая группа— $X$	$\delta_A$	$\delta_B$	$\delta_C$	$J_{AB}$	$J_{BC}$	$J_{AC}$	$J_{AX}$	$J_{BX}$	$J_{CX}$
$\text{POCl}_2$	6,41	6,51	6,60	0,3	18,2	12,3	77,6	35,0	41,6
$\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$	6,49	6,45	6,49	2,4	18,4	12,8	49,9	24,8	21,0
$\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	6,14	6,18	6,15	2,3	18,7	12,7	50,4	25,0	21,9
$\text{PO}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	4,90	4,93	5,19	1,2	18,2	12,3	58,0	28,6	30,9
$\text{PO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	5,10	5,10	5,35	2,3	17,9	13,2	36,3	20,4	26,3
$\overset{+}{\text{P}}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	—	—	—	0,05	19,0	12,8	43,8	21,7	21,2
$\overset{+}{\text{P}}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$	—	—	—	0,4	18,6	12,8	48,5	25,3	24,0
$\text{P}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	5,62	5,50	6,15	2,0	18,4	11,8	30,2	13,6	11,7

ной анизотропии в спектрах этих соединений. Авторы настоящего обзора при исследовании химических сдвигов протонов  $H_a$  и протонов метильных групп в изомерных производных 2-метилбутадиен-1,3-фосфоновой кислоты типа (I) и (II):



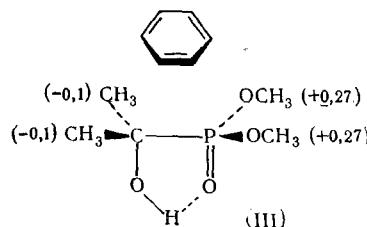
где  $\text{X}=\text{Cl}, \text{F}, \text{OR}, \text{NR}_2, \text{Et}$ , установили, что для этих соединений определяющим влиянием фосфоновой группировки является ее полярный эффект, приводящий к образованию внутримолекулярной водородной связи между  $H_a$  и фосфорильным кислородом в изомере (II)<sup>45, 46</sup>. В то время как разность химических сдвигов метильных протонов в двух изомерах лежит в пределах 0,15—0,22 м. д., для протонов  $H_a$  эта разность значительно выше (1—1,5 м. д.), несмотря на то, что изменение геометрического расположения  $H_a$  и  $\text{CH}_3$  в двух изомерах приблизительно равноценно. Добавление трифтормукусной кислоты, разрывающей внутримолекулярные водородные связи, снижает разность для  $H_a$  вдвое. В целом можно считать общим положением, что протоны, расположенные пространственно ближе к фосфорильной или тиофосфорильной группе, резонируют в более слабом поле. Однако в циклических эфирах фосфорной и фосфоновой кислот<sup>47—53</sup> и в пятичлененных циклах, содержащих фосфор<sup>54—56</sup> картина более сложна, и в частности, по-видимому, не меньшее влияние, чем фосфорильный кислород, оказывают атомы кислорода, входящие в состав цикла.

Склонность фосфорильных соединений к образованию внутримолекулярной и межмолекулярной водородной связи является, по-видимому, наиболее характерной чертой, отличающей протонный резонанс этих соединений. Внутримолекулярная водородная связь, как полагают, является причиной возникновения магнитной неэквивалентности протонов в соединениях с асимметрическим атомом фосфора<sup>57, 58</sup>. Оценка склонности фосфорорганических соединений к межмолекулярной водородной связи осуществлялась по химическому сдвигу протона хлороформа, рас-

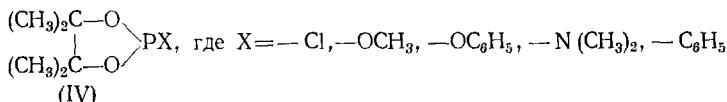
творенного в этих веществах<sup>17</sup>, причем было показано, что для соединений типа  $X_3P=O$  эта склонность возрастает по мере накопления у фосфора заместителей X, расположенных ближе к правому концу ряда  $Cl < AlkS < AlkO < Alk < Alk_2N$ .

Так, химический сдвиг хлороформа (7,08 для раствора в  $C_6H_{12}$ , 7,28 для чистой жидкости) составляет 7,53 м. д. в растворе в  $O=PCl_3$ , 8,00 м. д.— в  $(CH_3S)_3P=O$ , 8,25 м. д.— в  $(CH_3O)_3P=O$ , 8,61 м. д.— в  $CH_3P(O)(OC_2H_5)_2$  и достигает 9,11 м. д. в растворе  $[(CH_3)_2N]_3P=O$ .

Склонность к образованию водородных связей с участием фосфорильной группы в некотором отношении определяет влияние различных растворителей на протонные химические сдвиги. Выше уже отмечалось влияние трифтормуксусной кислоты на химические сдвиги протонов в производных 2-метилбутадиенфосфоновой кислоты<sup>45</sup>. В диметиловых эфирах  $\alpha$ -оксифосфоновых кислот внутримолекулярная водородная связь является причиной закрепления молекул в определенной конформации. При растворении таких соединений в бензole (III) молекулы растворителя преимущественно ориентируются таким образом, что в результате магнитной анизотропии бензольного кольца происходит экранирование метоксильных и деэкранирование метильных протонов<sup>59</sup>.



В спектрах тетраметилдиоксафосфоланов типа (IV) две пары метильных групп химически неэквивалентны. Растворение в бензole приводит к повышению разности химических сдвигов между ними, что указывает на отсутствие быстрой инверсии относительно фосфора<sup>60</sup>:



Применение в качестве растворителя сильных кислот, способных протонировать фосфорорганические соединения, также вызывает существенное изменение химических сдвигов протонов— в группировках, расположенных близко к центру протонирования. Сопоставление изменения химических сдвигов с кислотной функцией растворителя позволило определить константы протонизации ряда фосфинов<sup>61</sup>, фосфонатов, окисей фосфинов и анионов кислот фосфора<sup>62–64</sup>. В монометилфосфонате, не способном к дальнейшему протонированию, отсутствует зависимость между протонным химическим сдвигом метоксила и кислотностью раствора<sup>64</sup>.

Таким образом, рассмотрение протонных химических сдвигов фосфорорганических соединений показывает, что этот параметр во многих случаях существенно зависит от состояния атома фосфора в молекуле и от взаимного расположения рассматриваемого протона и фосфородержащей группировки. Это позволяет использовать протонные химические сдвиги для установления строения, геометрической конфигурации и конформационных равновесий фосфорорганических соединений и для физико-химических исследований. Следует, однако, заметить, что

нет каких-либо специфических отличий в химических сдвигах протонов, обусловленных именно наличием ядра  $^{31}\text{P}$ : рассмотренные закономерности носят общий характер и связаны с химическими особенностями фосфорсодержащих группировок, а не магнитными свойствами ядра фосфора. С этой точки зрения для фосфорорганических соединений значительно более ценным и интересным параметром является спин-спиновая связь протонов и фосфора, рассматриваемая в следующем разделе.

#### IV. СПИН-СПИНОВАЯ СВЯЗЬ В ФОСФОРОГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

##### 1. Константы протон-протонного взаимодействия

Как протонные химические сдвиги, так и константы протон-протонной спин-спиновой связи не носят специфического характера, а подчиняются общим закономерностям. Невысокая электроотрицательность фосфора ведет к тому, что константы  $J_{\text{HH}}$  имеют тот же порядок величин, что и в углеродных атомах, соединенного с фосфором, составляет  $\sim 10 \text{ Гц}$ , как и  $J_{\text{HH}}$  во фрагменте НРН (в хлорметилфосфине  $\text{ClCH}_2\text{PH}_2$  эти две константы равны 10,4 и 9,8 Гц, отнесение неопределено<sup>22</sup>); видимо, в обоих случаях константа отрицательна<sup>65</sup>. В винильных производных фосфора  $J_{\text{HH}}$  меняется в пределах 0,05—2,34 Гц (положительна)<sup>20, 24, 35, 36</sup>, причем минимальное значение соответствует фосфоневому соединению  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PCl}=\text{CH}_2$ <sup>36</sup>. Вицинальная константа  $J_{\text{HH}}$  между протонами этильной группы, соединенной с фосфором, также лежит вблизи обычного значения 7—7,5 Гц<sup>29, 30, 65</sup>, независимо от состояния фосфора, а в алленовых производных она составляет  $\sim 12,5 \text{ Гц}$  для *цис*-протонов и 18,5—19 Гц для *транс*-протонов<sup>20, 24, 35, 36</sup>, причем заметное изменение в величинах этих констант наблюдается только при наличии других заместителей у двойной связи<sup>36, 43, 44, 66—68</sup>.

Это обстоятельство использовано<sup>69, 70</sup> для количественного определения содержания *цис*- и *транс*-енольных форм в растворах у ряда замещенных О,О-диэтилформилметилфосфонатов типа  $\text{RCH}(\text{CHO})\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ .

Константы  $J_{\text{HH}}$  между орто-протонами в ароматических окисях фосфинов также имеют обычные значения 8—9 Гц<sup>40, 71, 72</sup>. Для константы  $J_{\text{HH}}$  в системе Н—Р—Р—Н известны значения, близкие вицинальной константе в углеродном фрагменте (10,5 и 6,8 Гц для двух вицинальных констант в дифосфине  $\text{H}_2\text{P}=\text{PH}_2$ <sup>65</sup>), в то время как в системе Н—С—Р—Н она меняется в довольно широких пределах, уменьшаясь с накоплением электроакцепторных групп у фосфора<sup>65, 73</sup>:

Соединение	$\text{CH}_3\text{PH}_2$	$(\text{CH}_3)_3\overset{+}{\text{P}}$	$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{H})(\text{OH})$
$^3J_{\text{HH}}$ , Гц	7,93	5,48	2,0

В алленовых производных, содержащих фосфор, наблюдается хорошо известная для алленовых систем дальняя спин-спиновая связь между протонами<sup>74</sup> с константами  $^4J_{\text{HH}}$  6—7 Гц и  $^5J_{\text{HH}}$   $\sim 3 \text{ Гц}$ <sup>21, 25, 75—77</sup>. В производных пропенфосфоновой кислоты проявляется аллильная спин-спиновая связь между протонами  $^4J_{\text{HH}}$   $\sim 1 \text{ Гц}$  при *транс*- и  $\sim 1,5 \text{ Гц}$  при *цис*-расположении метильной группы и этиленового протона<sup>43, 46, 78</sup>.

Значительно более важное значение для исследования фосфорорганических соединений методом ПМР имеют константы спин-спиновой связи протонов и фосфора, интенсивное изучение которых в последние

годы позволило установить основные закономерности их изменений. В целом можно отметить, что основные закономерности по величинам и знакам констант  $J_{\text{ир}}$  совпадают с таковыми для протон-протонной спин-спиновой связи, но протон-фосфорное взаимодействие больше по абсолютной величине и, как правило, проявляется при большем числе связей, разделяющих взаимодействующие атомы.

## 2. Знаки констант спин-спиновой связи протонов и фосфора

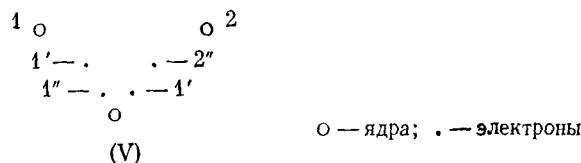
Анализ сложных спектров ЯМР, методы двойного и тройного резонанса и метод двухквантовых переходов позволяют определить относительные знаки констант спин-спиновой связи в молекулах. Теоретические расчеты<sup>79</sup> предсказывают для непосредственно соединенных ядер  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  и для  $^3J_{\text{HH}}$  положительный (абсолютный) знак константы. В последние годы разработаны новые методы определения абсолютных знаков констант спин-спиновой связи: показано, что времена релаксации и параметры насыщения отдельных линий спектра зависят от абсолютных знаков констант связи<sup>80</sup>; для констант  $^2J_{\text{HH}}$  и  $^2J_{\text{HF}}$  установлена зависимость изменения под влиянием поля, возникающего в результате реакции растворителя на дипольный момент исследуемого вещества, что также позволяет определять абсолютные знаки этих констант<sup>81, 82</sup>. Хотя для протон-фосфорного взаимодействия прямое определение абсолютных знаков констант не было проведено, сопоставление имеющихся данных по абсолютным и относительным знакам констант в спектрах разнообразных соединений позволяет выявить абсолютные знаки констант спин-спиновой связи с участием ядер  $^{31}\text{P}$  для большинства случаев (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

Знаки констант спин-спиновой связи магнитных ядер с фосфором,  $^nJ^{PX}$

X	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	X	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$
$^1\text{H}$	+	+ и -	+	+ и -	$^{19}\text{F}$	-	-	+	+
$^{13}\text{C}$	+ и -	+ и -	+		$^{31}\text{P}$	- и +	+	+	+

Теоретическое объяснение возникновения тех или иных знаков констант (в насыщенных соединениях)<sup>87</sup> основано на принципе спаривания Хунда. Если рассмотреть два магнитных ядра, соединенных через две химические связи (V), то контактное ферми-взаимодействие ядерных спинов<sup>88</sup>, дающее основной вклад в константу спин-спиновой связи<sup>89</sup>, можно осуществлять двумя путями.



a. *Непосредственное перекрывание орбиталей электронов 1' и 2''* ведет к антипараллельному спариванию электронных спинов, в результате чего ядерные спины 1 и 2, ориентирующиеся антипараллельно электронным спинам, спарены между собой антипараллельно, что ведет

к положительному значению константы спин-спиновой связи между ними.

*б. Перекрывание орбиталей с включением промежуточного атома.* Спины электронов 1' и 1" и, независимо от них, спины электронов 2' и 2" антипараллельны, но, поскольку 1" и 2' принадлежат одному атому, согласно правилу Хунда, они стремятся быть параллельными друг другу, в итоге электронные спины 1' и 2", а также ядерные спины 1 и 2 стремятся быть параллельными, что ведет к отрицательному знаку константы.

Конкуренция двух механизмов может привести в случае геминального взаимодействия как к положительному, так и к отрицательному знаку константы. Распространение этого принципа на другие случаи приводит к выводу, что при нечетном числе химических связей, соединяющих взаимодействующие магнитные ядра, константа спин-спиновой связи всегда должна принимать положительные значения, в то время как при четном числе связей она может быть как положительна, так и отрицательна. Это положение хорошо согласуется с экспериментальными данными по константам протон-фосфорного взаимодействия<sup>90</sup>, однако в случае тяжелых ядер, непосредственно соединенных с фосфором, большей частью вопреки предсказаниям наблюдаются отрицательные константы. Возникновение отрицательных констант между непосредственно соединенными ядрами было объяснено Поплом и Сантри<sup>91</sup>, рассмотревшими спин-спиновое взаимодействие в рамках метода молекулярных орбиталей (МО). С другой стороны, отрицательные константы могут возникнуть и в том случае, если для спин-спиновой связи заметную роль играет не только контактное взаимодействие, но и другие вклады<sup>92-94</sup>.

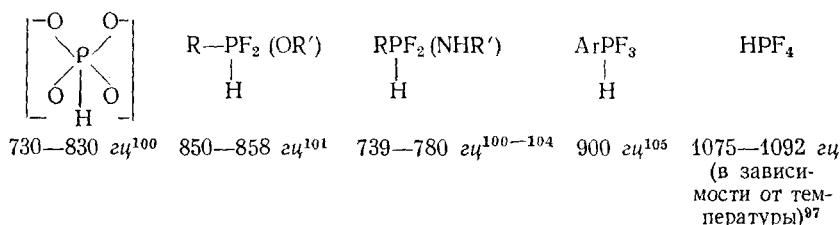
### 3. Спин-спиновая связь непосредственно соединенных протона и фосфора, ${}^1J_{\text{HP}}$

Константы  ${}^1J_{\text{HP}}$  изменяются в весьма широких пределах от 138  $\text{гц}$  в фосфид-анионе  $\text{RH}_2^-$ <sup>95, 96</sup> до 1092  $\text{гц}$  в тетрафторомоногидриде фосфора  $\text{HPF}_4$ <sup>97</sup>; по-видимому, эта константа во всех случаях положительна. Легкость идентификации в спектрах и характерные величины констант  ${}^1J_{\text{HP}}$ , изменяющихся довольно строго с изменением валентного состояния фосфора и характера заместителей, делает этот параметр весьма удобным как для установления строения, так и для оценки электронного распределения в гидридах фосфора методом ПМР.

По аналогии с константой спин-спиновой связи непосредственно соединенных ядер  ${}^1\text{H}$  и  ${}^{13}\text{C}$ , для константы  ${}^1J_{\text{HP}}$  общепризнана зависимость величины от *s*-характера орбитали в связи Н—Р, причем приводилось соотношение  ${}^1J_{\text{HP}} = 29,30 s_{\text{PH}}$ , где  $s_{\text{PH}}$  — *s*-характер связи Р—Н в фосфине<sup>67</sup>.

Действительно, эта взаимосвязь хорошо объясняет изменение  ${}^1J_{\text{HP}}$  при переходе от трехкоординационных соединений ( ${}^1J_{\text{HP}} \sim 200 \text{ гц}$ ) к четырехкоординационным ( ${}^1J_{\text{HP}} 400-700 \text{ гц}$ ), поскольку в первых связи Р—Н образованы преимущественно *p*-электронами фосфора с небольшой примесью *s*-характера, в то время как в четырехкоординационных, с гибридизацией фосфора, близкой к  $sp^3$ , эти связи содержат 25% и более *s*-характера. Существенные изменения  ${}^1J_{\text{HP}}$  в пределах группы соединений с одинаковой координацией фосфора могут быть объяснены изменением электроотрицательности заместителей: согласно правилу Бента<sup>98</sup>, замена заместителей у центрального атома на более электроотрицательные ведет к концентрации *p*-характера в орбиталях в на-

правлении этих электроотрицательных заместителей, в результате чего повышается *s*-характер связи с атомами водорода. Однако такой подход может быть подвергнут критике. В то время как для соединений трехкоординационного фосфора возможно изменение гибридизации в широких пределах за счет перехода неподеленной пары от *s*-состояния к *sp*<sup>3</sup>-гибридизации, для фосфониевых солей существенное изменение гибридизации маловероятно. Между тем, в то время как константа  $^1J_{\text{HP}}$  в фосфинах меняется в сравнительно узких пределах (182—216 Гц при переходе от  $\text{PH}_3$  к  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$ <sup>61</sup>), для фосфониевых солей изменение  $^1J_{\text{HP}}$  значительно выше (436 Гц для *трет.*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{PH}$ <sup>61</sup>, 506—510 Гц для  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PH}$ <sup>61, 94</sup>, 870 Гц для  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PH}$ <sup>94</sup>). Еще менее объяснимо с этой точки зрения повышение  $^1J_{\text{HP}}$  при переходе от фосфониевых солей к диалкилфосфитам ( $^1J_{\text{HP}}$  695,5 Гц в  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{POH}$ <sup>92, 99</sup>) и к соединениям с пятикоординационным фосфором, для которых константы  $^1J_{\text{HP}}$  особенно велики:



Если переход от соединений трехкоординационного фосфора к соединениям с высшей координацией вызывает увеличение *s*-характера связывающих орбиталей, в четырехкоординационных соединениях с электроотрицательными заместителями, несущими неподеленную пару электронов (Cl, O, N), и в соединениях с пятикоординационным фосфором следует ожидать скорее уменьшения *s*-характера вследствие гибридизации с участием *d*-орбиталей<sup>106</sup>.

Объяснение такому изменению констант  $^1J_{\text{HP}}$  дали Мак-Ферлен и Уайт<sup>94</sup>, которые предположили и экспериментально подтвердили на примере протонированных фосфинов, что, по аналогии с константой  $^1J_{\text{HC}}$ <sup>107</sup>, на величину константы  $^1J_{\text{HP}}$ , наряду с *s*-характером орбитали Р—Н, большое влияние оказывает заряд на атоме фосфора. Теоретически показано<sup>107, 108</sup>, что константа спин-спиновой связи непосредственно соединенных ядер зависит от заряда в третьей степени, вследствие чего небольшие изменения заряда могут существенно влиять на величину константы. Этот новый подход открывает широкие возможности объяснения влияния заместителей на константу  $^1J_{\text{HP}}$  и выявления распределения электронной плотности в молекулах фосфорорганических соединений. Так, влияние растворителей на константу  $^1J_{\text{HP}}$  в диметилфосфите (эта константа изменяется от 627,9 Гц в растворе в аммиачном буфере, pH 11,4, до 734,3 Гц в трифтормукусной кислоте<sup>99</sup>) может объясняться различием в сolvатации Р=О-группы и связанным с этим изменением заряда на фосфоре. В рассмотренных выше соединениях пятикоординационного фосфора повышение константы  $^1J_{\text{HP}}$ , очевидно, связано с накоплением электроотрицательных заместителей, вызывающих увеличение положительного заряда на фосфоре.

Рассмотренные закономерности для спин-спиновой связи непосредственно соединенных атомов  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  в значительной мере могут быть распространены и на более дальнее взаимодействие этих ядер, однако при этом значительно возрастает роль их взаимного пространственного расположения.

#### 4. Спин-спиновая связь протона и фосфора в геминальном положении $^2J_{\text{HP}}$

Геминальные константы протон-фосфорной спин-спиновой связи представляют значительный интерес как для целей идентификации фосфороганических соединений, так и для установления общих закономерностей ЯМР в связи с электронным распределением в этих веществах. Константы  $^2J_{\text{HP}}$  обычно легко выявляются в протонных спектрах, и часто возможно определение относительных знаков этих констант по отношению к константам  $^1J_{\text{HP}}$ ,  $^3J_{\text{HP}}$  и другим, что облегчает установление их абсолютных знаков. Пределы изменения  $^2J_{\text{HP}}$  довольно широки — от +59,0  $\text{гц}$  в дихлорангидриде *цикло*-пропенфосфоновой кислоты<sup>43</sup> до —21÷—22  $\text{гц}$  в соединениях типа R—CH<sub>2</sub>—P(O)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, где R — электроноакцепторные группы с кратными связями (C=O, C≡N, C≡C)<sup>109, 110</sup>. Интересно отметить, что указанные пределы лишь ненамного превышают известные пределы изменения геминальных протон-протонных констант<sup>111</sup>, однако несомненно, что для протон-фосфорного взаимодействия они будут расширены.

Величины констант  $^2J_{\text{HP}}$  в системе H—C—P зависят по крайней мере от трех факторов: состояния гибридизации у заместителей при атоме фосфора, заместителей у атома углерода и от конфигурации молекулы. В насыщенных четырехкоординационных соединениях фосфора эта константа обычно отрицательна и изменяется вблизи —15÷—20  $\text{гц}$ <sup>37</sup>, однако недавно отмечалось<sup>29</sup>, что в дихлор-дифторангидридах этианфосфоновой кислоты знаки  $^2J_{\text{HP}}$  и  $^3J_{\text{HP}}$  одинаковы, что указывает на положительный абсолютный знак геминальной протон-фосфорной константы ( $^2J_{\text{HP}} + 19,6 \text{ гц}$  в C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>P(O)F<sub>2</sub> и  $+ 14,1 \text{ гц}$  в C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>P(O)Cl<sub>2</sub>\*). Сопоставление относительных знаков констант в этиленовых<sup>20, 24, 35, 36, 43</sup> и алленовых<sup>21, 76, 85</sup> фосфороганических соединениях убеждает в том, что геминальная константа H—C—P у ненасыщенного углеродного атома всегда положительна. В целом можно отметить, что влияние заместителей у углеродного атома на  $J_{\text{HP}}$  — такое же, как и на константу протон-протонной связи  $^2J_{\text{HH}}$ <sup>111</sup>: введение электроотрицательных заместителей, изменение гибридизации углерода от sp<sup>3</sup> к sp<sup>2</sup>, а также введение электронодонорных заместителей — все это ведет к изменению константы  $^2J_{\text{HP}}$  в сторону *положительных значений*. Очевидно, что и влияние заместителей у фосфора на константу  $^2J_{\text{HP}}$  подчиняется в целом той же закономерности: электроотрицательные заместители, способные посыпать электроны на d-орбитали фосфора по механизму сопряжения, вызывают изменение геминальной константы в сторону положительных значений.

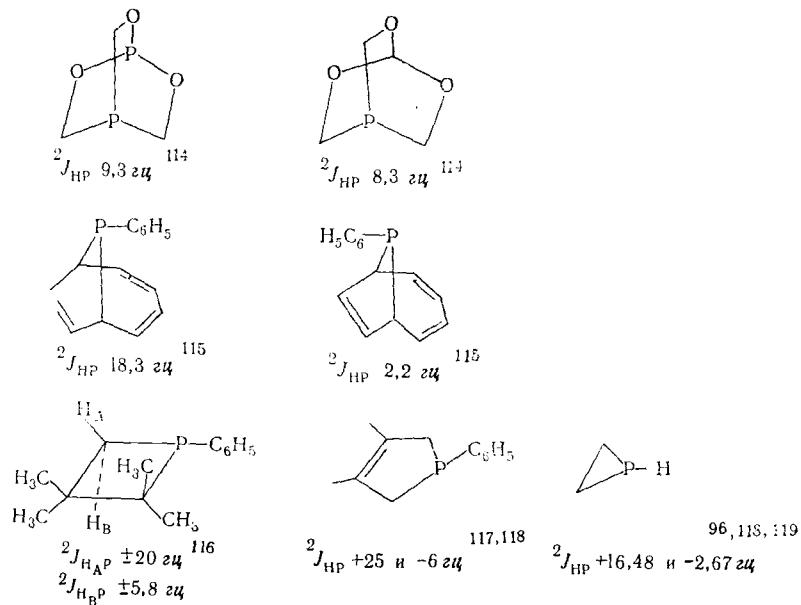
В производных с трехкоординационным фосфором заместители оказывают значительно меньшее влияние на константу  $^2J_{\text{HP}}$ , хотя, как и для четырехкоординационных соединений, появление у фосфора атомов хлора или переход от sp<sup>2</sup>- к sp<sup>3</sup>-гибридизованному углеродному атому увеличивает константу  $^2J_{\text{HP}}$ :

Соединение	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> P	(CH <sub>2</sub> =CH) <sub>3</sub> P	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> PCl <sub>2</sub>
$^2J_{\text{HP}}$ , $\text{гц}$	+ 2,66 <sup>65</sup>	+ 11,74 <sup>35</sup>	+ 15,0** <sup>113</sup>

\* Эти данные несколько расходятся со значениями, полученными в неопубликованной работе<sup>112</sup>.

\*\* В этилдихлорфосфине положительный знак  $^2J_{\text{HP}}$  принят нами на том основании, что геминальная и вицинальная константы в спектре этого соединения<sup>113</sup> — одногого знака.

В фосфинах с алифатическими и ароматическими заместителями константа  $^2J_{\text{HP}}$  меняется лишь в узких пределах  $0 \div +4$  гц, однако в соединениях, содержащих атом фосфора в напряженном цикле, наблюдаются значительные отклонения от этих пределов:



Анализом приведенных и других подобных данных Альбранд и сотр.<sup>118</sup> убедительно показали, что величина геминальной константы  $^2J_{\text{HP}}$  в фосфинах определяется главным образом взаимным расположением рассматриваемого протона и заместителей у фосфора (рис. 5). Данные для соединений с жесткой конфигурацией распространяются и на бензилфенилфосфин(VI), в котором неравноценность двух метиленовых протонов обусловлена заторможенным вращением. Сопоставление протон-протонных и протон-фосфорных констант позволяет не только определить абсолютные знаки последних, но и соотнести их определенным протонам<sup>118</sup>:

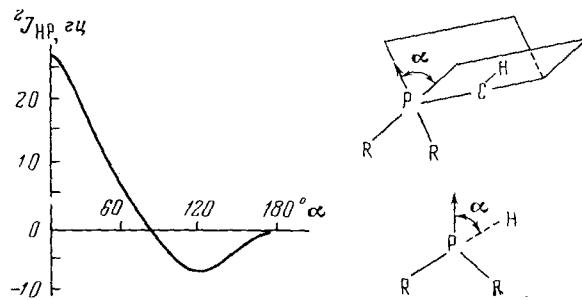
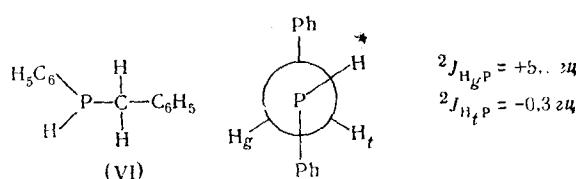
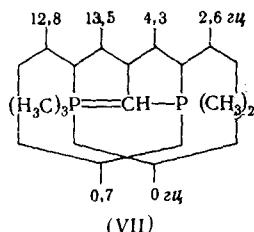


Рис. 5. Угловая зависимость константы  $^2J_{\text{HP}}$  в фосфинах



К сожалению, данные по константам спин-спиновой связи пятикоординационных соединений фосфора настолько малочисленны, что не позволяют дать общих заключений. Интересно, что в фосфинофосфоране (VII) геминальные константы  $^2J_{\text{HP}}$  строго соответствуют рассмотренным выше значениям для трех- и четырехкоординационного фосфора<sup>120</sup>:



### 5. Спин-спиновая связь протона и фосфора в вицинальном положении, $^3J_{\text{HP}}$

Вицинальные протон-фосфорные константы, по-видимому, всегда положительны и зависят в целом от тех же факторов, что и геминальные, но для них еще большую роль играет взаимное расположение взаимодействующих ядер.

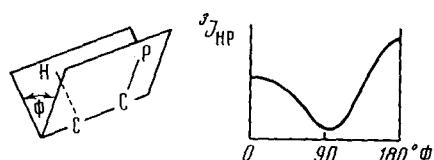
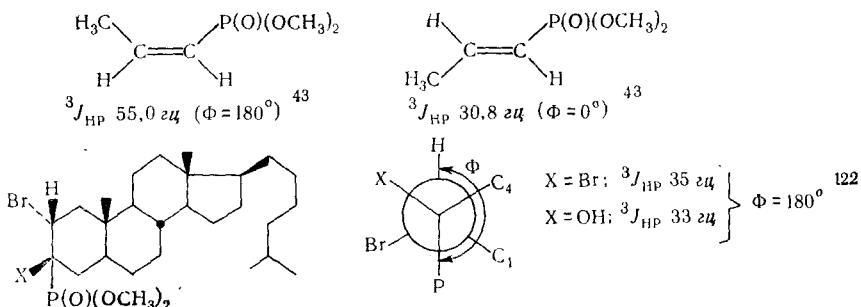
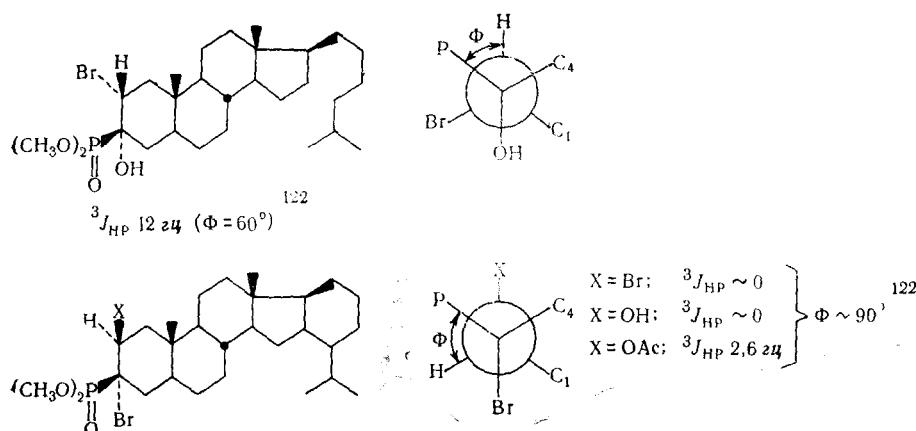


Рис. 6. Характер угловой зависимости константы  $^3J_{\text{HP}}$

Анализ вицинальных констант в циклических и насыщенных соединениях<sup>121-123</sup>, для которых возможна оценка величины двугранного угла  $\Phi$  между плоскостями  $\text{HC}^1\text{C}^2$  и  $\text{C}^1\text{C}^2\text{P}$  в системе  $\text{H}-\text{C}^1-\text{C}^2-\text{P}$ , показал, что зависимость константы  $^3J_{\text{HP}}$  от  $\Phi$  совершенно аналогична соответствующей зависимости, известной для протон-протонного взаимодействия<sup>124</sup> (рис. 6): 1)  $^3J_{\text{HP}}$  максимальна при  $\Phi=180^\circ$ ; 2)  $^3J_{\text{HP}}$  минимальна или равна 0 при  $\Phi=90^\circ$ ; 3) при  $\Phi=0^\circ$  константа  $^3J_{\text{HP}} (0^\circ) = \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{3}\right)^3 J_{\text{HP}} (180^\circ)$ ; 4) при других величинах угла  $\Phi$  константа  $^3J_{\text{HP}}$  принимает промежуточные значения.

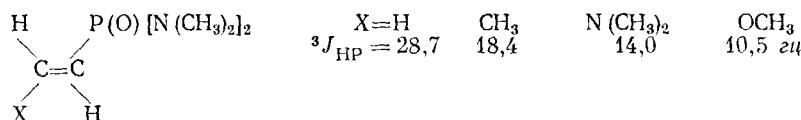
Константа спин-спиновой связи атома фосфора в диметоксифосфоновой группировке и протона в вицинальном положении изменяется в пределах от 0 до 55 градусов при различных значениях  $\Phi$ :



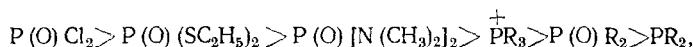


Благодаря отмеченной зависимости от двугранного угла и значительным пределам изменения константы  ${}^3J_{\text{HP}}$ , выявление вицинальной константы протон-фосфорного взаимодействия особенно ценно при стереохимических исследованиях.

Заместители у углеродных атомов оказывают на константу  ${}^3J_{\text{HP}}$  такое же влияние, как и при протон-протонном взаимодействии, а именно, электроотрицательные заместители вызывают уменьшение  ${}^3J_{\text{HP}}$ . Так, для ряда бис-диметиламидов этиленфосфоновой кислоты константа  ${}^3J_{\text{HP}}$  меняется следующим образом<sup>20, 74</sup>:



С другой стороны, введение электроотрицательных заместителей к атому фосфора и переход от соединений трехвалентного фосфора к четырехкоординационным ведет, как и в случае геминального протон-фосфорного взаимодействия к повышению константы  ${}^3J_{\text{HP}}$ . Так, например, в ряду производных этиленфосфоновой кислоты константа  ${}^3J_{\text{HP}}$  падает в ряду<sup>20, 21, 24, 35, 36, 43–45</sup>



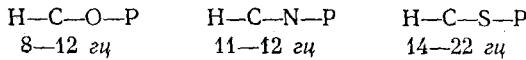
причем в дихлорангидриде *cis*-пропен-1-фосфоновой кислоты константа  ${}^3J_{\text{HP,trans}} \sim 85,0 \text{ Гц}$ <sup>43</sup> принимает максимальное из известных до настоящего времени значений констант этого типа. По-видимому, электроотрицательные заместители, способные к сопряжению с участием вакантных *d*-орбиталей фосфора, вызывают регибридизацию орбиталей и повышение *s*-характера в направлении связи фосфора с углеродом. Не исключено также, что изменение констант связано с изменением заряда на фосфоре. Следует, однако, отметить, что с изменением заместителей у фосфора в алленовых производных с трехкоординационным фосфором  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{PX}_2$  константа  ${}^3J_{\text{HP}}$  изменяется в обратном порядке: 8,9 Гц при  $\text{X}=\text{C}_6\text{H}_5$ ; 7,8 Гц при  $\text{X}=\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ; 3,4 Гц при  $\text{X}=\text{Cl}$ <sup>21</sup>.

Хотя в аллильных соединениях с открытой цепью не было обнаружено значительной спин-спиновой связи в системе  $=\text{CH}-\text{C}-\text{P}$ , в циклических фосфоленах типа (VIII) и (IX) константа  ${}^3J_{\text{HP}}$  довольно ве-

лика — 36—40 гц, причем она мало зависит от координационного числа фосфора <sup>124—126</sup>.



Константа  ${}^3J_{\text{НР}}$  значительной величины встречается и в системах, включающих гетероатом, причем ее величина больше зависит от гетероатома, чем от характера заместителей у фосфора 17, 127-130.



Как и для других вицинальных констант, в этом случае также была обнаружена зависимость величины константы от двугранного угла<sup>48, 58</sup>, причем  $^3\text{J}_{\text{NSC}}$  также, видимо, максимальна при *транс*-расположении взаимодействующих ядер.

Таким образом, константы  ${}^3J_{\text{НР}}$ , как правило, легко идентифицируемые в спектрах ПМР фосфорорганических соединений, весьма чувствительны к электронной структуре соединений и особенно к их геометрической структуре, и вследствие этого могут быть широко использованы при анализе строения веществ.

## 6. Дальняя протон-фосфорная спин-спиновая связь, $^nJ_{\text{НР}}$

В алленовых и ацетиленовых системах, содержащих атомы фосфора, во многих случаях наблюдается дальняя спин-спиновая связь  $^{n}J_{\text{НР}}$  через 4–8 связей. В ряду ацетиленовых фосфонатов наблюдается равномерное убывание величины  $^{n}J_{\text{НР}}$  при изменении  $n$  от 3 до 6, пропорциональное кубу расстояния между ядрами Н и Р<sup>131</sup>; при  $n=6$  константа  $^{6}J_{\text{НР}}$  сохраняет значительную величину, 2,15 Гц. В фосфинах, окисях фосфинов и сульфидах константы дальней спин-спиновой связи протонов и фосфора ниже, чем в фосфонатах, но даже в дифенилгептатриенилфосфине  $(C_6H_5)_2PC \equiv CC \equiv CC \equiv CCH_3$  наблюдается спин-спиновая связь  $^{8}J_{\text{НР}}$  0,7 Гц<sup>132, 133</sup>. К сожалению, абсолютные знаки констант в таких системах детально не изучались; методом двойного резонанса показано, что в дифторангидриде пропин-1-фосфоновой кислоты  $CH_3C \equiv CP(O)F_2$  константы  $^{4}J_{\text{НР}}$  и  $^{1}J_{\text{Р}}$  имеют противоположные знаки<sup>134</sup>, откуда следует, что протон-фосфорная константа положительна.

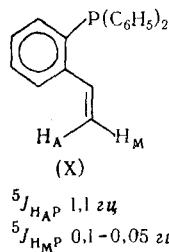
Значительная спин-спиновая связь  ${}^4J_{\text{НР}}$  и  ${}^5J_{\text{НР}}$  наблюдается в алленовых соединениях с трех- и четырехкоординационным атомом фосфора<sup>21, 25, 75, 77</sup>. В соединениях типа  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}\text{P}(\text{O})\text{R}_2$  константы  ${}^4J_{\text{НР}}$  изменяются в пределах  $-10 \div -18$  Гц с увеличением индуктивной константы Тафта  $\sigma_1$  заместителей ( $\text{R}=\text{Alk}$ , Ar,  $\text{NAlk}_2$ ,  $\text{OAlk}$ , Cl)<sup>21</sup>. В аналогично построенных соединениях с трехкоординационным фосфором константа  ${}^4J_{\text{НР}}$  пропорциональна константе  $\sigma_n$  Гамметта и имеет отрицательный знак во всех случаях, кроме тех, когда по крайней мере один из заместителей — диметиламиногруппа, что, по-видимому, связано со способностью неподеленной пары азота к сопряжению с вакантными  $3d$ -орбиталами фосфора<sup>21</sup>.

Константа  $5^{\text{J}}_{\text{НР}}$  в алленовом фосфонате  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{CHP}(\text{O})\text{X}_2$  при  $\text{X}=\text{Cl}$  составляет  $+12,1$  гц<sup>21, 135</sup>, но в соединениях с другими заместителями у фосфора она ниже ( $6,1$  гц при  $\text{X}=\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ;  $6,3$  гц при  $\text{X}=\text{C}_6\text{H}_5$ <sup>21</sup>;  $7,8$  гц при  $\text{X}=\text{OC}_2\text{H}_5$ <sup>136</sup>;  $9,7$  гц при  $\text{X}=\text{F}$ <sup>77</sup>;  $5,4$  гц при

$X=C_2H_5^{75}$ ). Можно полагать, что во всех соединениях этого типа константа  $^5J_{HP}$  положительна. Интересно, что, как и в других случаях, константа протон-протонного взаимодействия в этой системе значительно ниже и более постоянна:  $^5J_{HH}$  меняется в пределах 3,1—3,5 Гц.

Аналогия между протон-фосфорным и протон-протонным дальним взаимодействием проявляется в том, что константы дальней связи в аллильной и ароматической системах значительно ниже, чем в ацетиленовой и алленовой. Константы  $^4J_{HP}$  в системе  $CH_3CH=CHP(O)X_2$  составляют 0—3,5 Гц (по-видимому, отрицательны), причем расщепление больше при *цикло*-расположении метильной и фосфорсодержащей группировок, чем в *транс*-изомерах<sup>43, 45, 66, 137</sup>. В производных фосфоновых кислот с 1,3-диеновыми заместителями типа  $CH_3XCH=CHCH=CHP(O)Y_2$  (*транс, транс*) обнаружено расщепление сигнала протона у  $C_3$  с константой  $^4J_{HP}$  1,6—1,7 Гц<sup>138</sup>. Константы  $^4J_{HP}$  для протонов метильной группы в орто-толиофосфорных производных и для мета-протонов кольца в различных бензолфосфорных соединениях меняются в пределах 1—4,2 Гц<sup>40, 71, 72</sup>.

Довольно неожиданно, однако, обнаружение дальней спин-спиновой связи в дифенил-*o*-стирилфосфине (X). Авторы полагают, что в данном случае взаимодействие обусловлено непосредственным перекрыванием электронных облаков протона и фосфора через пространство. В соответствующем фосфонийиодиде такого взаимодействия не наблюдается<sup>139</sup>.



Константы дальней спин-спиновой связи в системах, включающих гетероатом, крайне малы<sup>140—144</sup>; тем не менее методом двойного резонанса удалось установить, что в зависимости от заместителей у фосфора они могут иметь различные знаки<sup>140</sup>.

Соединение	$(C_2H_5O)_3P$	$(C_2H_5O)_3P=O$	$(C_2H_5O)_3P=S$
$^4J_{HCCOP}$ , Гц	—0,55	+ 0,84	+ 0,73

Различие знаков может быть обусловлено конформационным составом соединений, поскольку рассматриваемые константы возникают в результате усреднения всех возможных конформационных структур.

В фрагменте  $PC(O)NCICH$  константа  $^5J_{HP}$  больше  $^4J_{HP}$ , и это может служить подтверждением предположения об одновременном действии двух механизмов спин-спиновой связи, дающих в случае  $^4J_{HP}$  противоположные вклады в величину константы<sup>144</sup>.

Рассмотренные взаимосвязи протонных химических сдвигов и протон-фосфорных констант спин-спиновой связи со структурой и электронным строением фосфорорганических соединений представляют широкие возможности для исследования фосфорорганических соединений методом ПМР. В следующем разделе рассматриваются важнейшие направления этих исследований.

## V. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ФОСФОРОГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ПРОТОННОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Практическое применение спектроскопии ПМР касается в первую очередь проблемы установления строения и геометрической структуры органических соединений.

В химии фосфороганических соединений последнее время метод ПМР широко использовался для подтверждения строения пятичленных фосфорсодержащих гетероциклов — продуктов взаимодействия производных трехвалентного фосфора с сопряженными системами. Как уже отмечалось, в циклических соединениях наблюдаются константы  $^3J_{\text{НР}}$  значительной величины, что позволяет однозначно отличать эти вещества от соединений с открытой целью  $^{124-126}, 145-148$ . Большое внимание уделено эфирам фосфоновых кислот с группировками, потенциально способными к кето-енольной таутомерии  $^{109}, 149, 150$  или содержащими подвижный водородный атом  $^{109}, 151, 152$ , которые отличаются значительной константой  $^2J_{\text{НР}}$  ( $20-21 \text{ Гц}$ ). Ряд эфиров, тиоэфиров и амидов фосфорной, тиофосфорной и фосфоновых кислот, представляющих интерес как инсектициды, охарактеризован методом ПМР в аналитических целях  $^{127-129}$ .

Широко используется то обстоятельство, что метод ПМР позволяет легко устанавливать геометрическую структуру фосфороганических соединений, особенно этиленовых производных. По существу только с применением ПМР удалось подойти к проблеме *цис*-*транс*-изомерии этиленовых фосфонатов  $^{43}, 66, 68, 121-123$ ; установление *транс*-строения эфиров 2-цианэтиленфосфоновой кислоты потребовало пересмотра механизма образования этих соединений  $^{153}$ .

Применение этого метода позволило изучить альдо-*цис*-*транс*-енольную таутомерию замещенных формилметилфосфонатов в растворах  $^{69}, 70$ .

Весьма интересны данные по исследованию конформаций фосфороганических соединений с открытой целью, проведение которых оказалось возможным благодаря явлению молекулярной асимметрии, обусловленному различием химических сдвигов и констант спин-спиновой связи для протонов в различных конформациях  $^{118}, 154-156$ . Изучение влияния температуры и растворителей на спектры предоставляет дополнительные возможности исследования проблемы  $^{157}$ . Развитие исследований в этом направлении включает вопрос о псевдоротации систем, устойчивых при обычной температуре  $^{158}, 159$ .

Появление метода ПМР дало резкий толчок к развитию исследований взаимодействий типа водородной связи и межмолекулярной ассоциации. Авторы обзора установили наличие внутримолекулярной водородной связи в производных 2-метилбутадиенфосфоновой кислоты  $^{45}, 46$ ; внутримолекулярной водородной связью объясняется эффект молекулярной ассоциации в спектре 2,4-дихлорфенилметилизопропилфосфорамидата  $^{160}$ ; межмолекулярная водородная связь оказывает влияние на химический сдвиг протона хлороформа, растворенного в фосфороганических соединениях  $^{17}$ . С этим вопросом близко связана проблема химического обмена в комплексах с фосфороганическими лигандами  $^{161}$ . Исследование комплексов фосфороганических соединений с металлами представляет самостоятельную довольно сложную задачу, для решения которой наряду с ПМР привлекаются и другие виды спектроскопии ядерного резонанса  $^{161-166}$ .

В заключение отметим, что метод ПМР нашел ценное применение для изучения протонирования фосфороганических соединений сильными кислотами  $^{61-64}, 94$ . В отдельных случаях удается определить время жизни молекул в протонированном состоянии  $^{167}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. S. Gutowsky, D. W. McCall, C. P. Slichter, Phys. Rev., **84**, 589, (1951).
2. J. R. Van Wazer, C. F. Callis, J. N. Shoolery, R. C. Jones, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5715 (1956).
3. J. D. Baldeswieler, E. W. Randall, Chem. Rev., **63**, 81 (1963).
4. Т. И. Зыкова, Канд. дисс., Гос. ун-т, Казань, 1967.
5. Ю. Ю. Самитов, Докт. дисс., Гос. ун-т, Казань, 1968.
6. Finegold, Апп. N. Y. Acad. Sci., **70**, 875 (1958).
7. J. F. Nixon, R. Schmutzler, Spectrochim. Acta, **20**, 1835 (1964).
8. M. L. Nielsen, J. V. Pustinger, мл., J. Strobel, J. Chem. Eng. Data, **9**, 167 (1964).
9. M. L. Nielsen, J. V. Pustinger, J. Phys. Chem., **68**, 152 (1964).
10. Б. И. Ионин, Б. А. Ершов, ЯМР-спектроскопия в органической химии, «Химия», Ленинград, 1967, гл. 2.
11. V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield, J. R. Van Wazer, Topics in Phosphorus Chemistry, **5**, 229 (1967).
12. C. J. Jameson, H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys., **40**, 1714 (1964).
13. J. H. Letcher, J. R. Van Wazer, Там же, **44**, 815 (1966).
14. H. S. Gutowsky, J. Larmann, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3815 (1965).
15. Б. И. Ионин, ЖОХ, **38**, 1659 (1968).
16. G. Mavel, Progress in NMR, Pergamon Press, Oxford, v. 1 (1966).
17. G. Mavel, Composés Organiques du Phosphore, Coll. Nat. Centre Nat. Res. Sci., Toulouse, 1965 (publ. 1966).
18. Дж. Попл, В. Шнейдер, Г. Бернстайн, Спектры ЯМР высокого разрешения, ИЛ, М., 1962.
19. Р. Т. Нагасимап, М. Т. Rogers, J. Chem. Phys., **34**, 1049 (1961).
20. Т. Н. Тимофеева, Б. В. Семаков, Б. И. Ионин, ЖОХ, **40**, 1169 (1970).
21. M.-P. Simmonp, C. Charriget, Organic Magnetic Resonance, **1**, 27 (1969).
22. H. Goldwhite, D. G. Rowsell, J. Phys. Chem., **72**, 2666 (1968).
23. Т. Н. Тимофеева, Б. И. Ионин, Ю. Л. Клейман, Н. В. Морковин, А. А. Петров, ЖОХ, **38**, 1255 (1968).
24. M. P. Williamson, S. Castellano, C. E. Griffin, J. Phys. Chem., **72**, 175 (1968).
25. Б. И. Ионин, В. М. Игнатьев, В. Б. Лебедев, ЖОХ, **37**, 1863 (1967).
26. R. L. Corio, Chem. Rev., **60**, 363 (1960).
27. Дж. Эмсли, Дж. Финней, Л. Сатклиф, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, изд. «Мир», М., 1968.
28. Т. Н. Тимофеева, Б. И. Ионин, ЖОРХ, **5**, 764 (1969).
29. Т. Н. Тимофеева, Ю. Л. Клейман, Б. И. Ионин, ЖОХ, **40**, 1046 (1970).
30. J. B. Hendrickson, M. L. Maddox, J. J. Sims, H. D. Kaesz, Tetrahedron, **20**, 449 (1964).
31. R. K. Harris, Canad. J. Chem., **42**, 2275 (1964).
32. R. K. Harris, R. G. Hayter, Там же, **42**, 2282 (1964).
33. R. K. Harris, C. M. Woodward, Mol. Phys., **10**, 437 (1966).
34. D. M. Grant, R. C. Hirst, H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys., **38**, 470 (1963).
35. W. A. Anderson, R. Freeman, C. A. Reilly, Там же, **39**, 1518 (1963).
36. J. E. Lancaster, Spectrochim. Acta, **23A**, 1449 (1967).
37. W. McFarlane, Chem. Comm., **1967**, 58.
38. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947, стр. 67.
39. Р. Г. Костяновский, И. И. Червич, В. В. Якшин, А. У. Степанянц, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 1629.
40. C. E. Griffin, Tetrahedron, **20**, 2399 (1964).
41. G. Mavel, G. Martin, J. Chim. Phys., **59**, 762 (1962).
42. J. E. Lancaster, Spectrochim. Acta, **23A**, 1449 (1967).
43. Т. Н. Тимофеева, В. М. Игнатьев, Б. И. Ионин, А. А. Петров, ЖОХ, **39**, 2446 (1969).
44. R.-H. Lequaré, M.-P. Simmonp, C. r., **268**, 1400 (1969).
45. Т. Н. Тимофеева, Л. Н. Машляковский, Б. И. Ионин, А. А. Петров, ЖОХ, **39**, 1048 (1969).
46. Т. Н. Тимофеева, Б. И. Ионин, А. А. Петров, Там же, **39**, 354 (1969).
47. D. W. White, G. K. McEwen, J. G. Verakde, Tetrahedron Letters, **1968**, 5369.
48. J. H. Hargis, W. G. Bentruide, Там же, **1968**, 5365.
49. K. D. Bartle, R. S. Edmundson, D. W. Jones, Tetrahedron, **23**, 1701 (1967).
50. D. Gagnaire, J. B. Robert, Bull. soc. chim. France, **1967**, 2240.
51. D. Z. Denney, D. B. Denney, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1830 (1966).
52. G. Alsnes, R. Erikson, K. Mellinuyer, Acta chem. Scand., **21**, 1028 (1968).

53. Э. Е. Нифатьев, И. С. Насоновский, А. А. Борисенко, ЖОХ, **40**, 1248 (1970).
54. H. Goldwhite, Chem. and Ind., **1964**, 494.
55. F. Ramirez, Pure Appl. Chem., **9**, 337 (1964).
56. Н. А. Разумова, Ф. В. Багров, ЖОХ, **40**, 1241 (1970).
57. A. W. Garrison, L. H. Keith, A. L. Alford, Spectrochim. Acta, **25A**, 77 (1969).
58. L. S. Frankel, H. Koppler, J. Cargioli, J. Phys. Chem., **73**, 91 (1969).
59. C. Venezga, G. Ourisson, Bull. soc. chim. France, **1966**, 2270.
60. B. Fontal, H. Goldwhite, Tetrahedron, **22**, 3275 (1966).
61. G. A. Olah, C. W. McFarlane, J. Org. Chem., **34**, 1832 (1969).
62. P. Haake, R. D. Cook, G. H. Hurst, J. Am. Chem. Soc., **89**, 2650 (1967).
63. P. Haake, G. Hurst, Там же, **88**, 2544 (1966).
64. E. L. Uhlenhopp, J. A. Glasel, A. I. Krasnaya, J. Org. Chem., **34**, 2237 (1969).
65. S. L. Mannat, G. L. Juvinall, R. I. Wagner, D. D. Elleman, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2689 (1966).
66. А. А. Петров, В. И. Ионин, В. М. Игнатьев, Tetrahedron Letters, **1968**, 15.
67. А. Н. Пудовик, Г. Е. Ястребова, В. И. Никитина, Ю. Ю. Самитов, ЖОХ, **38**, 294 (1968).
68. W. M. Daniewski, M. Gordon, C. E. Griffin, J. Org. Chem., **31**, 2083 (1966).
69. С. Т. Иоффе, К. В. Вацуро, П. В. Петровский, Э. И. Федин, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 1504.
70. С. Т. Иоффе, К. В. Вацуро, П. В. Петровский, М. И. Кабачник, Там же, **1971**, 731.
71. R. Obritsky, C. E. Griffin, J. Org. Chem., **33**, 632 (1968).
72. C. E. Griffin, R. B. Davidson, M. Gordon, Tetrahedron, **22**, 561 (1966).
73. B. Fontal, H. Goldwhite, D. G. Rowsell, J. Org. Chem., **31**, 2424 (1966).
74. S. Sternhell, Rev. Pure Appl. Chem., **14**, 15 (1964).
75. В. М. Игнатьев, Т. Н. Тимофеева, Б. И. Ионин, А. А. Петров, ЖОХ, **39**, 2439 (1969).
76. M.-P. Simmonp, C. Charrier, C. r., **C267**, 550 (1968).
77. В. М. Игнатьев, Канд. дисс., Ленинградский технологический ин-т, Ленинград, 1968.
78. F. J. Welch, H. J. Paxton, J. Polymer Sci., **3**, 3439 (1965).
79. M. Barfield, D. M. Grant, Adv. Magnetic Resonance, **1**, 149 (1965).
80. H. Shimizu, J. Chem. Phys., **40**, 3357 (1964).
81. S. L. Smith, R. H. Cox, Там же, **45**, 2848 (1966).
82. S. L. Smith, A. M. Ihrig, Там же, **46**, 1181 (1967).
83. R. K. Harris, E. G. Finger, Bull. soc. chim. France, **1968**, 2805.
84. W. McFarlane, Proc. Roy. Soc., **306**, 185 (1968).
85. Б. И. Ионин, В. Б. Лебедев, А. А. Петров, ЖОХ, **37**, 1174 (1967).
86. S. L. Mannatt, L. Juvinall, D. D. Elleman, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2664 (1963).
87. S. Koide, E. Duval, J. Chem. Phys., **41**, 315 (1964).
88. N. F. Ramsey, Phys. Rev., **91**, 303 (1953).
89. H. M. McConnell, J. Chem. Phys., **24**, 460 (1956).
90. G. Mavel, R. Mankowski-Favelier, J. Phys. Chim., **64**, 1808 (1967).
91. J. A. Popple, D. P. Santry, Mol. Phys., **8**, 1 (1964).
92. W. McFarlane, J. Chem. Soc., **A1967**, 1148.
93. G. M. Whitesides, J. L. Beauchamp, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2665 (1963).
94. W. McFarlane, R. F. M. White, Chem. Comm., **1969**, 744.
95. E. A. V. Ebsworth, G. M. Cheldrick, 8th Congress on Molecular Spectroscopy, Copenhagen, Aug., 1965 (цит. по <sup>96</sup>).
96. R. I. Wagner, L.-V. D. Freeman, H. Goldwhite, D. G. Rowsell, J. Am. Chem. Soc., **89**, 1102 (1967).
97. R. Holmes, R. Storey, Inorg. Chem., **5**, 2146 (1965).
98. Н. А. Вепт, J. Inorg. Nucl. Chem., **19**, 43 (1961).
99. Ю. Л. Клейман, Н. В. Морковин, Б. И. Ионин, ЖОХ, **37**, 2791 (1967).
100. M. Sanchez, R. Wolf, R. Burgada, F. Mathis, Bull. soc. chim. France, **1968**, 773.
101. Г. И. Дрозд, С. З. Ивин, В. Н. Кулакова, В. В. Шелученко, ЖОХ, **38**, 576 (1968).
102. Г. И. Дрозд, С. З. Ивин, В. В. Шелученко, Б. И. Тетельбаум, Г. М. Лучанский, А. Д. Варшавский, Там же, **37**, 1631 (1967).
103. Г. И. Дрозд, С. З. Ивин, В. В. Шелученко, Б. И. Тетельбаум, Там же, **37**, 957 (1967).
104. Г. И. Дрозд, С. З. Ивин, В. В. Шелученко, Там же, **38**, 1655 (1968).
105. E. L. Muetterties, W. Mahler, K. Packer, R. Schmutzler, Inorg. Chem., **3**, 1298 (1964).

106. Ван Везер, Фосфор и его соединения, гл. 1—3, ИЛ, М., 1962.
107. D. M. Grant, W. M. Litchman, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3994 (1965).
108. J. N. Shoolery, J. Chem. Phys., **31**, 1427 (1959).
109. А. Н. Пудовик, Р. Д. Гареева, Л. Е. Казакова ЖОХ, **39**, 1239 (1969).
110. Б. И. Ионин, А. А. Петров, Там же, **33**, 2863 (1963).
111. J. A. Pople, A. A. Bothnug-Bu, J. Chem. Phys., **31**, 1427 (1959).
112. J. Feeney, L. H. Sutcliffe, цит. по Дж. Эмсли, Дж. Финей, Л. Сатклиф, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, «Мир», М., 1969, т. 2, гл. 12, стр. 372.
113. H.-J. Köhler, Ztschr. Phys. Chem. (Leipzig), **226**, 283 (1964).
114. K. J. Coskran, J. C. Verkade, Inorg. Chem., **4**, 1655 (1965).
115. T. J. Katz, C. R. Nicholson, C. A. Reilly, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3832 (1966).
116. S. E. Cremer, R. J. Chorvant, J. Org. Chem., **32**, 4066 (1967).
117. D. Gagnaire, J. B. Robert, J. Verrier, Chem. Comm., **1967**, 819.
118. J. P. Albrand, D. Gagnaire, J. Martin, J. B. Robert, Bull. soc. chim. France, **1969**, 40.
119. M. Bowers, H. Goldwhite, S. L. Mapatt (частное сообщение, см. <sup>118</sup>).
120. H. Schimdtburg, W. Tronich, Chem. Ber., **101**, 3545 (1968).
121. G. L. Kenyon, F. H. Westheimer, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3557 (1966).
122. С. Венезга, G. Ourisson, Bull. Soc. chim. France, **1966**, 1825.
123. G. Patterson, B. J. Walker, J. Chem. Soc., **C1969**, 531.
124. Б. А. Арбузов, А. О. Визель, Ю. Ю. Самитов, Ю. Ф. Таренко, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 672.
125. Ж. Л. Евтихов, Н. А. Разумова, А. А. Петров, ЖОХ, **39**, 465 (1969).
126. Н. А. Разумова, Ж. Л. Евтихов, А. Х. Вознесенская, А. А. Петров, Там же, **39**, 176 (1969).
127. R. K. Harris, A. R. Katritzky, S. Musierbaugh, J. Chem. Soc., **A1967**, 37.
128. H. Babad, W. Herbert, Anal. Chem., **41**, 259 (1968).
129. L. H. Kleith, A. L. Alford, Anal. chim. acta, **44**, 447 (1969).
130. M. R. Williamson, C. E. Griffin, J. Phys. Chem., **72**, 4043 (1968).
131. Б. И. Ионин, В. Б. Лебедев, А. А. Петров, ДАН, **152**, 1354 (1963).
132. C. Carrier, M.-P. Simonpiñ, W. Chodkiewicz, P. Cadiot, C. r., **258**, 1537 (1964).
133. C. Carrier, W. Chodkiewicz, P. Cadiot, Bull. soc. chim. France, **1966**, 1002.
134. В. Б. Лебедев, Б. И. Ионин, Изв. вузов, Приборостроение, **10**, № 2, 29 (1967).
135. В. М. Игнатьев, Б. И. Ионин, А. А. Петров, ЖОХ, **36**, 1505 (1966).
136. Б. И. Ионин, Канд. дисс., Ленинградский технологический ин-т, Ленинград, 1964.
137. Л. Н. Машляковский, Б. И. Ионин, И. С. Охрименко, А. А. Петров, ЖОХ, **37**, 1307 (1967).
138. Г. С. Васильев, Е. Н. Прилежаева, В. Ф. Быстров, М. Ф. Шостаковский, Там же, **35**, 1350 (1965).
139. A. G. Moritz, J. D. Saxby, S. Sternhell, Austral. J. Chem., **21**, 2565 (1968).
140. E. Duval, E. A. C. Lucken, Mol. Phys., **10**, 499 (1966).
141. G. Miyazima, K. Takahashi, T. Yamasaki, Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 1540 (1967).
142. C. E. Griffin, S. K. Kundu, J. Org. Chem., **34**, 1532 (1969).
143. K. Takahashi, T. Yamasaki, G. Miyazima, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 2787 (1966).
144. T. H. Siddall, W. E. Stewart, Spectrochim. Acta, **24A**, 81 (1968).
145. Ж. Л. Евтихов, Н. А. Разумова, А. А. Петров, ДАН СССР, **181**, 877 (1968).
146. Б. А. Арбузов, Н. А. Полежаева, В. С. Виноградова, Ю. Ю. Самитов, ДАН СССР, **173**, 93 (1967).
147. Б. А. Арбузов, О. Д. Золова, В. С. Виноградова, Ю. Ю. Самитов, ДАН СССР, **173**, 335 (1967).
148. F. Ramirez, Pure Appl. Chem., **9**, 337 (1964).
149. Р. Г. Костяновский, В. В. Якшин, С. Л. Зимонт, И. И. Червин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 190.
150. Л. И. Петровская, М. В. Проскурина, З. С. Новикова, И. Ф. Луценко, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 1277.
151. В. Н. Сеткина, Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 1339.
152. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, П. В. Петровский, Э. И. Федин, К. С. Юдина, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 419.
153. А. Н. Пудовик, Т. Е. Ястребова, В. И. Никитина, Ю. Ю. Самитов, ЖОХ, **38**, 294 (1968).
154. M. Tsuboi, F. Kuriyagawa, K. Matsuo, Y. Kyogoko, Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 1813 (1967).
155. D. G. Rowse, J. Mol. Spectr., **23**, 32 (1967).
156. J. P. Albrand, D. Gagnaire, J. B. Robert, Там же, **27**, 428 (1968).

157. L. C. Frankel, H. Klapper, J. Cargioli, *J. Phys. Chem.*, **73**, 91 (1969).
158. D. Hellwinkel, *Chimia*, **22**, 488 (1968); *C. A.*, **70**, 3697k (1969).
159. D. Houlla, R. Wolf, D. Gagnaire, J. B. Robert, *J. Chem. Soc., D* **1969**, 443.
160. A. W. Garrison, L. H. Keith, A. L. Alford, *Spectrochim. Acta*, **A25**, 77 (1969).
161. J. P. Fackler, мл., J. A. Fetchin, J. Mayhew, W. C. Siedel, T. J. Swift, M. Weeks, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1941 (1969).
162. R. H. Fischer, W. D. Horrocks, мл., *Inorg. Chem.*, **7**, 2659 (1968).
163. R. G. Godfellow, *Chem. Comm.*, **1968**, 114.
164. R. Mathieu, R. Poilblanc, С. г., **C265**, 388 (1967).
165. F. Nixon, *J. Chem. Soc., A* **1967**, 1136.
166. J. F. Nixon, A. Pidcock, в кн. *Annual Rev. of NMR Spectroscopy* (Ed. E. F. Mooney), 1969, v. 2.
167. S. O. Grim, W. McFarlane, *Canad. J. Chem.*, **46**, 2071 (1968).

Ленинградский технологический  
институт им. Ленсовета

---