

УДК 541.67

## ПОЛЯРНОСТЬ И СТРУКТУРА НЕНАСЫЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЧЕТЫРЕХКООРДИНИРОВАННОГО ФОСФОРА

Э. А. Ишмаева

Обобщены результаты исследований пространственной и электронной структуры ненасыщенных фосфорорганических соединений с четырехкоординированным атомом фосфора методом дипольных моментов. Проанализирована полярность связей С—Р, обсуждены вопросы сопряжения в ненасыщенных фосфорорганических соединениях. Рассмотрены ориентация двойной связи и конформации арильных радикалов у атома фосфора. Приведены данные по конформационному анализу ненасыщенных фосфорорганических соединений.

Библиография — 108 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1678
II. Полярность связей углерод—фосфор . . . . .	1679
III. Пространственная ориентация двойной связи у атома фосфора . . . . .	1687
IV. Конформации арильных производных четырехкоординированного фосфора . . . . .	1690
V. Конформационная изомерия относительно ординарных связей в ненасыщенных фосфорорганических соединениях . . . . .	1692

### I. ВВЕДЕНИЕ

Исследования пространственной структуры с помощью данных о дипольных моментах (ДМ) молекул проводятся путем сопоставления экспериментальных величин моментов со значениями, рассчитанными по векторной аддитивной схеме<sup>1</sup>. Справедливость аддитивной схемы можно считать твердо установленной; отклонения от аддитивности свидетельствуют о наличии в молекуле внутримолекулярных взаимодействий. Определение абсолютных значений и направления моментов связей является весьма трудной задачей, от решения которой во многом зависит достоверность получаемых результатов. Аддитивная схема расчета для соединений фосфора приведена в обзоре<sup>2</sup>, рассмотрен также вклад ДМ неподеленной электронной пары (НЭП) атома фосфора в суммарную полярность молекулы и показано, что для вычисления величины и направления молекулярного момента даже несимметрично замещенных фосфорорганических соединений (ФОС) нет необходимости вводить вектор момента НЭП как самостоятельный вектор в силу чисто математических причин. Для симметрично замещенных молекул ДМ НЭП входит в моменты связей атома фосфора в неявном виде. Любая аддитивная схема для органических молекул базируется прежде всего на ДМ связи С—Н, используются различные значения ДМ<sup>1</sup>. При расчете ДМ ФОС обычно используют значения  $m(\text{H} \rightarrow \text{C}_{sp^3}) = 0,28 \text{ Д}$ ;  $m(\text{H} \rightarrow \text{C}_{sp^2}) = 0,70 \text{ Д}$ ;  $m(\text{H} \rightarrow \text{C}_{sp}) = 1,10 \text{ Д}$ , определенные из интенсивностей линий ИК-спектров<sup>3</sup>, что дает возможность сопоставлять между собой результаты расчетов, полученных разными исследователями.

Обсуждению пространственной структуры различных ФОС посвящены обзоры<sup>4–6</sup>. Исследование пространственной и электронной структуры ФОС методом эффекта Керра рассмотрено в<sup>2</sup>. В настоящем обзоре

обобщены и систематизированы данные по полярности и структуре ненасыщенных ФОС с четырехкоординированным атомом фосфора, полученные методом дипольных моментов. Рассмотрены соединения со связями  $P-C_{sp^2}$  (где атом  $C_{sp^2}$  — углерод олефиновой, карбонильной и ароматической группировок) и  $P-C_{sp}$ ; при необходимости привлекались данные других методов (ИК-, КРС-, УФ-, ЯМР-спектроскопии, эффекта Керра и электронографии).

## II. ПОЛЯРНОСТЬ СВЯЗЕЙ УГЛЕРОД — ФОСФОР

Большие успехи, достигнутые в изучении пространственной и электронной структуры органических молекул электрооптическими методами, нашли отражение и в исследовании ненасыщенных ФОС. В табл. 1 представлены результаты исследований соединений фосфора со связями  $P-C_{sp^2}$  и  $P-C_{sp}$  методом ДМ, опубликованные до 1978 г. (далее в обзоре используется нумерация соединений, приведенная в табл. 1). В табл. 2 приведены имеющиеся к настоящему времени литературные данные о полярности связей  $C-P$ , полученные для различных типов ФОС.

Из табл. 2 видно, что моменты связей  $C-P$  не являются постоянными величинами; кроме того, иногда их значения отличаются не только по абсолютной величине, но и по направлению. К настоящему времени большинство исследователей для момента связи  $C_{sp^2}-P$  принимают направление от атома углерода к атому фосфора и абсолютную величину  $\sim 0,6-0,8$  Д в зависимости от окружения у атома фосфора. Момент связи  $C_{sp^2}-P$  также направлен к атому фосфора и, в соответствии с большей электроотрицательностью  $sp^2$ -гибридизованного атома углерода, несколько меньше по абсолютной величине. Его направление (от С к Р) также однозначно устанавливается из сравнения ДМ трифенилфосфина и его пара-замещенных производных<sup>12</sup>. Для связи  $C_{sp}-P$  происходит обращение знака ДМ, типичное для всех ацетиленовых соединений вплоть до галогенацетиленов ( $m(Cl \rightarrow C_{sp}) = 0,66$  Д)<sup>40</sup>. Приведенные в работе<sup>48</sup> одинаковые по абсолютной величине и направлению (от Р к С) ДМ связей  $P-C_{sp^3}$  и  $P-C_{sp^2}$  противоречат всем остальным литературным данным. По-видимому, такое разногласие связано с некорректным использованием в расчетах<sup>48</sup> исходных параметров:  $m(P \rightarrow O)$  принят равным 1,2 Д, хотя имеются более строгие данные о меньшей его величине и противоположном направлении<sup>51</sup>. Несмотря на то, что для момента связи  $C_{sp}-P$  в работах<sup>40, 48</sup> получены близкие значения, следует считать это случайным совпадением, так как авторами использованы различные исходные параметры.

Таким образом, для ДМ связей  $C-P$  наблюдается следующий ряд:  $m(C_{sp^2} \rightarrow P) > m(C_{sp^2} \leftarrow P) > m(C_{sp} \leftarrow P)$ ; обращение знака момента связи  $C_{sp}-P$  в этом ряду следует признать закономерным. Моменты связей  $C-P$ , рассчитанные с учетом ДМ НЭП атома фосфора, естественно, отличаются от таковых без учета НЭП. В этом случае наблюдается другой ряд значений ДМ связей  $C-P$ <sup>49</sup>:  $m(P \rightarrow C_{sp}) > m(P \rightarrow C_{sp^2}) > m(P \rightarrow C_{sp^3})$ . При расчете ДМ ненасыщенных ФОС с использованием моментов связей  $C-P$  с учетом НЭП атома фосфора следует пользоваться и новым набором моментов всех остальных связей фосфора, также найденных с учетом НЭП. Поскольку абсолютное значение ДМ НЭП атома фосфора достоверно неизвестно (в любом случае оно будет зависеть от окружения у атома фосфора), а имеющиеся литературные данные разноречивы, мы в соответствии с доводами<sup>2</sup> полагаем, что при расчете ДМ ненасыщенных ФОС целесообразнее использовать моменты связей  $C-P$  и всех

ТАБЛИЦА 1

Экспериментально определенные дипольные моменты соединений  
четырёхкоординированного фосфора, содержащих ненасыщенный атом углерода

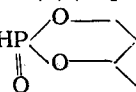
№ соединения	Соединение	Раст- вори- тель *	$\mu$ , Д	Ссылки
Соединения со связью $P^V-C_{sp^2}$ (олефин)				
(I)	$CH_2=CHP(O)(OC_2H_5)_2$	б	2,95	7,8,
(II)	$CH_2=CHP(S)(OC_2H_5)_2$	б	2,91	9
(III)	$CH_2=CHP(O)(C_2H_5)_2$	ч	2,76	10
(IV)	$CH_2=CHP(S)(C_2H_5)_2$	ч	4,55	11
(V)	$CH_2=CHP(O)(C_6H_5)_2$	ч	4,08	10
(VI)	$CH_2=CHP(O)(C_2H_5)(C_6H_5)$	б	4,34	11
(VII)	$CH_2=CHP(O)Cl_2$	б	4,31	11
(VIII)	$CH_2=CHP(S)Cl_2$	ч	3,52	10
(IX)	$CH_2=C(CH_3)P(O)(OC_2H_5)_2$	д	3,56	10
(X)	$CH_2=C(CN)P(O)(OC_2H_5)_2$	д	3,11	10
(XI)	$CH_2=C(Br)P(O)(OC_2H_5)_2$	ч	2,90	11
(XII)	$CH_3CH=CHP(O)(OC_2H_5)_2$	ч	3,51	11
(XIII)	$C_2H_5CH=CHP(O)(OC_2H_5)_2$ (цис)	ч	2,59	11
(XIV)	$C_2H_5CH=CHP(O)(OC_2H_5)_2$ (10% цис, 90% транс)	б	2,92	9,12
(XV)	$изо-C_6H_7CH=CHP(O)(OC_2H_5)_2$ (90% цис, 10% транс)	б	2,89	9
(XVI)	$NCCH=CHP(O)(OC_2H_5)_2$ (транс)	б	3,03	9
(XVII)	$n-C_4H_9OCH=CHP(O)(OC_2H_5)_2$ (транс)	б	2,90	9
(XVIII)	$n-C_4H_9SCH=CHP(O)(OC_2H_5)_2$ (транс)	ч	3,99—4,02	**
(XIX)	$n-C_4H_9OCH=CHP$ 	б	3,38	11
(XX)	$C_2H_5OCH=CHP(O)(OC_6H_5)_2$	б	3,42	**
(XXI)	$n-C_4H_9OCH=CHP(O)(C_6H_5)_2$ (транс)	б	4,04	**
(XXII)	$n-C_4H_9OCH=CHP(O)Cl_2$	б	4,36	13
(XXIII)	$(C_2H_5O)_2P(O)CH=CHP(O)(OC_2H_5)_2$	ч	4,46	11
(XXIV)	$CH_3CH=C(CH_3)P(O)(OC_2H_5)_2$	ч	3,52	**
(XXV)	$Cl(CH_3)C=CHP(O)(OC_2H_5)_2$ (цис)	б	2,85	9
(XXVI)	$Cl(CH_3)C=CHP(O)(OC_2H_5)_2$ (транс)	б	2,85	9
(XXVII)	$Cl(трет-C_4H_9)C=CHP(O)(OC_2H_5)_2$ (цис)	б	3,35	14,15
(XXVIII)	$Cl(трет-C_4H_9)C=CHP(O)(OC_2H_5)_2$ (транс)	б	2,92	15
(XXIX)	$Cl(C_6H_5)C=CHP(O)(OC_2H_5)_2$	б	2,92	15
(XXX)	$ClCH=C(CH_3)P(O)(OC_2H_5)_2$ (транс)	б	3,68	14
(XXXI)	$Cl(OC_2H_5)C=CHP(O)(OC_2H_5)_2$ (смесь цис и транс)	б	3,11	15
(XXXII)	$CH_2=CH-CH=CHP(O)(OC_2H_5)_2$ (транс)	б	3,54	15
(XXXIII)	$CH_2=CH-CH=CHP(S)(OC_2H_5)_2$ (транс)	б	3,04	7,8
(XXXIV)	$CH_3CH=CHCH=CHP(O)(OC_2H_5)_2$ (транс)	б	2,92	9
(XXXV)	$CH_2=CHC(CH_3)=CHP(O)(OC_2H_5)_2$ (цис: транс=1:1)	б	2,91	7
(XXXVI)	$CH_2=CHC(Cl)=CHP(O)(OC_2H_5)_2$	б	2,07	9
(XXXVII)	$C_6H_5CH=CHP(O)(OC_2H_5)_2$	б	2,94	9
(XXXVIII)	$C_6H_5CH=CHP(O)Cl_2$	б	2,84	14
(XXXIX)	$C_6H_5CH=CHP(S)(CH_3)_2$	б	3,68	12,16
(XL)	$C_6H_5CH=CHP(S)(C_6H_5)_2$	б	3,13	17
(XLI)	$(C_6H_5CH=CH)_3P$	ч	3,18	17
(XLII)	$C_6H_5CH=C(CN)P(O)(OC_2H_5)_2$	ч	4,30	17
(XLIII)	$n-ClC_6H_4CH=CHP(O)(OC_2H_5)_2$	б	4,79	12,18
(XLIV)	$n-ClC_6H_4CH=CHP(O)Cl_2$	б	4,80	12,18
(XLV)	$n-ClC_6H_4CH=C(CN)P(O)(OC_2H_5)_2$	б	4,80	12,18
(XLVI)	$n-BrC_6H_4CH=C(CN)P(O)(OC_2H_5)_2$	ч	2,58	8
(XLVII)	$n-NO_2C_6H_4CH=C(CN)P(O)(OC_2H_5)_2$	ч	2,87	17
		ч	3,14	17
		ч	2,67	8,17
		ч	2,62	8,17
		б	4,78	8,17

ТАБЛИЦА I (продолжение)

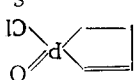
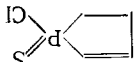
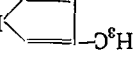
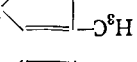
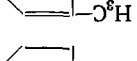
№ соединения	Соединение	Раст- ворн- тель *	$\mu$ , Д	Ссылки
(XLVIII)	$m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{C}(\text{CN})\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	6	4,14	8,17
(L)	$n\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{C}(\text{CN})\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	6	4,08	8,17
(LI)		—	4,69	19
(LII)		—	3,56	19
(LIII)		—	5,37	19
(LIV)		—	4,95	19
(LV)		—	4,58	19
(LVI)	$\text{H}_3\text{C}-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	6	4,76	20
(LVII)	$\text{H}_3\text{C}-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	6	4,33	20
(LVIII)	$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	6	2,27	20
(LIX)	$n\text{-BrC}_6\text{H}_4-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	6	2,42	20
(LX)	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHP}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	6	3,14	9
(LXI)	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHP}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	6	3,32	9
(LXII)	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHP}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	6	3,46	9
(LXIII)	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{CHP}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	6	3,38	9
(LXIV)	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	6	3,14	9
(LXV)	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	6	3,07	9
(LXVI)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	ч	3,10	21
(LXVII)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	ч	2,93	12
(LXVIII)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	ч	2,76	21
(LXIX)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	ч	2,44	21
(LXX)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	ч	2,72	21
(LXXI)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	ч	2,28	21
(LXXII)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	6	2,69	21
(LXXIII)	$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	ч	2,88	21
(LXXIV)	$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	ч	3,35	21
(LXXV)	$n\text{-FC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	ч	2,73	21
(LXXVI)	$n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	ч	2,79	21
(LXXVII)	$o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	ч	3,11	21

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

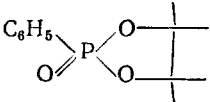
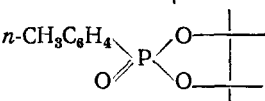
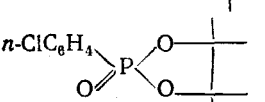
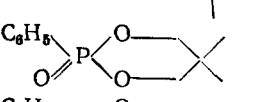
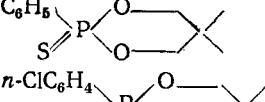
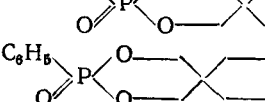
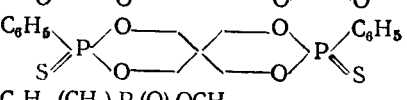
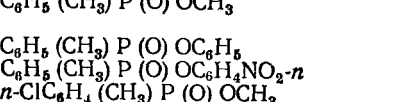
№ соединения	Соединение	Раст- вори- тель *	μ, Д	Ссылки
(LXXVIII)	$m\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	ч	2,77	21
(LXXIX)	$n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	ч	2,80	21
(LXXX)	$m\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	ч	2,88	21
(LXXXI)	$n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	б	4,84	21
(LXXXII)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	б	2,91	12,22
		—	2,93	12
(LXXXIII)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$	б	3,02	12,22
(LXXXIV)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-}i\text{зо})_2$	б	2,88	12,22
(LXXXV)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	б	3,09	12,22
(LXXXVI)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{OC}_5\text{H}_{11}\text{-}i\text{зо})_2$	б	2,92	12,22
(LXXXVII)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_{13})_2$	б	2,94	12,22
Соединения со связью $\text{P}^{\text{V}}-\text{C}_{sp^2}$ (арил)				
(LXXXVIII)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$	ч	2,95	23
(LXXXIX)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	ч	3,04	24
(XC)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$	ч	3,99	24
(XCI)	$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$	ч	3,37	23
(XCII)	$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	ч	3,23	24
(XCIII)	$n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$	ч	3,39	23
(XCIV)	$n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	ч	3,31	24
(XCV)	$n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$	ч	2,63	23
(XCVI)	$n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	ч	2,83	24
(XCVII)	$n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	ч	2,81	24
(XCVIII)	$n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{S})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	б	4,98	12
(XCIX)		ч	5,18	25
(C)		ч	5,13	25
(CI)		ч	5,32	25
(CII)		б ч д	4,59; 5,73 4,36; 4,51 4,96	25,26 25,27 27
(CIII)		д	4,21	27
(CIV)		ч	4,46	25
(CV)		д	3,82	27
(CVI)		д	3,28	27
(CVII)	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$	б ч	3,79—3,82 3,80	28 29
(CVIII)	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_5$	ч	3,88	29
(CIX)	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}n$	ч	6,25	29
(CX)	$n\text{-ClC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$	б	3,06—3,10	28
(CXI)	$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{CH}_3)_2$	ч	4,30	30
(CXII)	$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{C}_4\text{H}_9\text{-}i\text{трет})_2$	ч	4,85	30

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

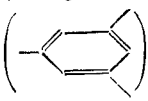
№ соединения	Соединение	Раст- вори- тель *	$\mu$ , Д	Ссылки
(CXIII)	$n\text{-CNC}_6\text{H}_5\text{P (O) (CH}_3)_2$	д	4,60	30
(CXIV)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P (O) OC}_2\text{H}_5$	б	3,65—3,70	28
(CXV)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P (S) SCH}_3$	б	4,01—4,06	31
(CXVI)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P (S) SSP (S) (C}_6\text{H}_5)_2$	б	4,18—4,26	31
(CXVII)	$(n\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{P (O) OC}_2\text{H}_5$	б	3,12—3,18	28
(CXVIII)	$(n\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{P (S) SCH}_3$	б	2,89—2,96	31
(CXIX)	$(n\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{P (S) SSP (S) (C}_6\text{H}_4\text{Cl-}n)_2$	б	2,28—2,46	31
(CXX)	$(n\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{P (S) SH}$	б	2,62—2,70	31
(CXXI)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P (O) CH}_2\text{CN}$	б	3,76	32
(CXXII)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P (O) CCl}_3$	ч	3,81	33
(CXXIII)	$(n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{P (O) CCl}_3$	ч	4,75	33
(CXXIV)	$(n\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{P (O) CCl}_3$	ч	2,82	33
Симметричные окиси триарилфосфинов				
(CXXV)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$	п-кс	4,403	12
		б	4,49; 4,44; 4,42; 4,53	12,34, 35,36,37
		д	4,55	12
(CXXVI)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS}$	б	4,89; 4,79; 4,83	12,37,38
(CXXVII)	$(n\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3\text{PO}$	ч	3,14	35
		б	2,95; 3,01	12,37
(CXXVIII)	$(n\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3\text{PS}$	б	3,14	37
(CXXIX)	$(m\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3\text{PO}$	б	4,41	37
		ч	4,78	35
(CXXX)	$(m\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3\text{PS}$	б	4,60	37
(CXXXI)	$(n\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{PO}$	б	2,98	37
(CXXXII)	$(n\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{PS}$	б	3,23	37
(CXXXIII)	$(m\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{PO}$	б	4,30	37
(CXXXIV)	$(m\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{PS}$	б	4,51	37
(CXXXV)	$(n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PO}$	ч	5,02	35
		б	4,88	36
(CXXXVI)	$(m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PO}$	ч	4,57	35
(CXXXVII)	 $_3\text{PO}$	б	4,18	36
Несимметричные окиси триарилфосфинов				
(CXXXVIII)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P (O) C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3\text{-}n$	д	4,83	12
(CXXXIX)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P (S) C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3\text{-}n$	д	5,19	12
(CXL)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P (O) C}_6\text{H}_4\text{Cl-}n$	д	4,37	12
(CXLI)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P (S) C}_6\text{H}_4\text{Cl-}n$	д	4,81	12
(CXLII)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P (O) C}_6\text{H}_4\text{Br-}n$	д	4,57	12
(CXLIII)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P (S) C}_6\text{H}_4\text{Br-}n$	д	4,71	12
(CXLIV)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P (O) C}_6\text{H}_4\text{N (CH}_3)_2\text{-}n$	д	5,71	12
(CXLV)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P (S) C}_6\text{H}_4\text{N (CH}_3)_2\text{-}n$	д	6,42	12
Соединения со связью $\text{P}^{\text{V}}\text{-C}_{sp}$				
(CXLVI)	$\text{HC}\equiv\text{CP (O) (OC}_2\text{H}_5)_2$	б	3,64; 3,86	39,40
(CXLVII)	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CP (O) (OC}_2\text{H}_5)_2$	ч	3,69	40
		б	3,78; 3,94	12,39,40
(CXLVIII)	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CP (O) (OC}_4\text{H}_9)_2$	б	3,93	12,41
(CXLIX)	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CP (S) (CH}_3)_2$	б	4,90	42
(CL)	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CP (O) (C}_2\text{H}_5)_2$	ч	4,59	40
(CLI)	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CP (O) (C}_6\text{H}_5)_2$	ч	4,48	40
(CLII)	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CP (O) Cl}_2$	ч	3,92	40
(CLIII)	$\text{ClC}\equiv\text{CP (O) (OC}_2\text{H}_5)_2$	б	3,44; 3,54	39,40
(CLIV)	$\text{BrC}\equiv\text{CP (O) (OC}_2\text{H}_5)_2$	б	3,66	39
(CLV)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}\equiv\text{CP (O) (OC}_2\text{H}_5)_2$	—	5,06	43
		б	3,71	**

ТАБЛИЦА 1 (окончание)

№ соединения	Соединение	Раст- вори- тель *	$\mu$ , Д	Ссылки
(CLVI)	$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CP}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	б	3,88	44
(CLVII)	$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CP}(\text{S})(\text{CH}_3)_2$	б	4,73	42
(CLVIII)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CP}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	б	3,84	44
(CLIX)	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}\equiv\text{CP}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	б	4,06	12,44
(CLX)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CP}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	б	4,39	16
(CLXI)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CP}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	б	4,17	12,16
(CLXII)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CP}(\text{S})(\text{CH}_3)_2$	б	4,91	12,42
(CLXIII)	$(\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_3$	б	4,98	12,42
(CLXIV)	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_3$	б	5,18	12,42
(CLXV)	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C})_2\text{P}(\text{S})\text{CH}_3$	б	5,14	12,42
(CLXVI)	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C})_2\text{P}(\text{S})\text{C}_6\text{H}_5$	б	5,20	12,42
(CLXVII)	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C})_2\text{P}(\text{S})\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$	б	5,12	12,42
(CLXVIII)	$(\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C})_3\text{PS}$	б	5,20	42
(CLXIX)	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C})_3\text{PS}$	б	5,32	42
(CLXX)	$(n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{C})_3\text{PS}$	б	5,47	42
(CLXXI)	$[o, n\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}\equiv\text{C}]_3\text{PS}$	б	5,78	42

\* Растворители: б — бензол, ч — четыреххлористый углерод, д — диоксан, п-кс — пара — ксилол.

\*\* Данные автора обзора.

других связей без учета НЭП атома фосфора.

Значения ДМ связей  $\text{C}_{sp^2}\text{—P}$  особенно сильно подвержены влиянию заместителей, находящихся как у атома фосфора, так и в непредельном радикале (для связей  $\text{C}_{sp}\text{—P}$  имеется очень мало данных). Дополнительной иллюстрацией к сказанному являются экспериментально полученные значения ДМ для следующих соединений: (I) 2,91—2,95<sup>7-9</sup>; (XXXII) 2,92—3,04<sup>7-9</sup>; (XXXVII) 3,13—3,18<sup>17</sup> и 3,68 Д<sup>16</sup>. По мере удли-

ТАБЛИЦА 2

Дипольные моменты  $m(\text{C}_{sp^3}\text{—P})$ ,  $m(\text{C}_{sp^2}\text{—P})$  и  $m(\text{C}_{sp}\text{—P})$ , Д

Связь	Без учета ДМ НЭП атома Р	С учетом ДМ НЭП атома Р
$\text{C}_{sp^3}\text{—P}$	0,55 ( $\text{Me}_3\text{P}$ ) <sup>45-46</sup> ; 0,81 ( $\text{Et}_3\text{P}$ ) <sup>8</sup> ; 0,94 ( $\text{Et}_2\text{POEt}$ ) <sup>50</sup> ; 1,11* ( $\text{Et}_3\text{P}$ ) <sup>47</sup> ; —0,7 (ср.) <sup>48</sup>	$-0,1 \left( \begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C—P:} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \end{array} \right)^{49}$
$\text{C}_{sp^2}(\text{олефин})\text{—P}$	0,30 (V) <sup>11</sup> ; 0,37 (VI) <sup>11</sup> ; 0,40 (VII) <sup>10</sup> ; 0,56 (I) <sup>8</sup> ; 0,60 (IV) <sup>10</sup> ; 0,82 (XXXVII) <sup>17</sup> ; 0,83 (III) <sup>11</sup> ; —0,09 (VIII) <sup>10</sup> ; —0,9 $\left( \begin{array}{c} \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O—P=O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \right)^{48}$	$-0,7 \left( \begin{array}{c} \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C—P=S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \end{array} \right)^{49}$
$\text{C}_{sp^2}(\text{фенил})\text{—P}$	0,38—0,39 ( $\text{Ph}_3\text{P}$ ) <sup>21,37,47</sup> ; 0,69 (XC) <sup>24</sup> ; 0,70 (LXXXIX) <sup>24</sup> ; 0,7** ( $\text{Ph}_3\text{P}$ ) <sup>50</sup> ; 1,40*** (по данным <sup>31</sup> )	$-0,4 (\text{Ph}_3\text{P})^{49}$
$\text{C}_{sp}\text{—P}$	—0,20 (CL) <sup>40</sup> ; —0,30 (CLII) <sup>40</sup> ; —0,30 (ср.) <sup>40</sup> ; —0,43 (CLI) <sup>40</sup> ; ~—0,7 (ср.) <sup>48</sup>	$-1,3 \left( \begin{array}{c} \text{C}\equiv\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}\equiv\text{C—P=S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}\equiv\text{C} \end{array} \right)^{49}$

\* Авторы<sup>47</sup> очевидно имеют в виду групповой момент связи,  $\text{Et—P}$ , следовательно,  $m(\text{C}_{sp^3}\text{—P}) = 1,11 - 0,28 = 0,83$  (Д).

\*\* Здесь принято  $m(\text{H—C}_{sp^2}) = 0,31$  Д.

\*\*\* Здесь  $m(\text{H—C}_{sp^2}) = 0$ ; во всех остальных случаях авторы работ пользовались значениями  $m(\text{H—C})$ , приведенными в 2.

нения  $\pi$ -электронной системы у атома фосфора экспериментально полученное значение ДМ возрастает, хотя расчет по аддитивной схеме дает одну и ту же величину для разных соединений. Наличие сопряжения в бутadiен-1,3-илфосфонатах, тиофосфонатах<sup>8, 52</sup> и стирилфосфонатах<sup>53-54</sup> (имеющих *транс*-расположение групп  $C=C$  и  $P=O$ ) обнаружено и методами ИК- и КР-спектроскопии. Следовательно, теоретический расчет значений ДМ ненасыщенных ФОС с использованием одной и той же величины  $m(C_{sp^2}-P)$  можно проводить только для соединений аналогичной структуры. С помощью данных для модельных соединений в каждом ряду ненасыщенных ФОС можно вычислить  $m(R-P)$  (где  $R$  — непределный радикал), равный сумме моментов связей  $R'-C_{sp^2}$  и  $C_{sp^2}-P$ , момента сопряжения  $\pi$ -системы электронов с атомом фосфора и момента взаимодействия, возникающего при введении в  $\pi$ -систему заместителей ( $R'=H, CH_3$  и др.)

$$m(R-P) = m(R'-C_{sp^2}) + m(C_{sp^2}-P) + m_{\text{сопр}} + m_{\text{взаимод}}$$

Момент сопряжения и собственный момент связи  $C_{sp^2}-P$  вычислить раздельно невозможно, случаи, когда становится возможным выделить моменты взаимодействия, будут рассмотрены ниже. Таким образом, определяемые значения момента связи  $C_{sp^2}-P$  не являются истинными, а представляют собой некоторые эффективные величины, включающие момент сопряжения, а часто и момент взаимодействия. Однако эти значения моментов могут быть использованы для оценки эффектов сопряжения в ряду аналогичных соединений при изменении только одного конца сопряженной системы.

Дополнительной трудностью при исследовании непределных фосфонатов является необходимость знания величины и направления ДМ нерегулярной  $P(O)(OR)_2$ -группы. Последний был вычислен в<sup>48</sup>, однако затем по указанным в<sup>8</sup> причинам был пересчитан вновь (получено значение 2,30 Д). Вектор эффективного ДМ этой группы образует с направлением связи  $C-P$  угол  $72^\circ$ , что соответствует *гош*-ориентации (с некоторым искажением в сторону *цис*-ориентации) этильных групп по отношению к связи  $P-O$ .

Определение величины и направления эффективного дипольного момента диалкилфосфоновой группы позволило оценить эффективные моменты связей  $C_{sp^2}-P$  в различных ненасыщенных фосфонатах (табл. 3). Большие значения ДМ связей  $P-C_{sp^2}$  при направлении момента к атому углерода, получающиеся при решении квадратного уравнения, видимо, можно исключить из рассмотрения, так как эти данные не согласуются с величинами электроотрицательности атомов  $C$  и  $P$ , а также противоречат представлениям о полярности одинарных связей фосфора. Из табл. 3 видно, что моменты связей  $C-P$  в незамещенных в  $\pi$ -системе ненасыщенных фосфонатах изменяются довольно мало ( $\sim 0,6-0,8$  Д).

ТАБЛИЦА 3

Эффективные значения  
 $m(C_{sp^2}-P)$  в фосфонатах<sup>8, 17</sup>

Соединение	$m(C_{sp^2} \rightarrow P)$ , Д
(I)	0,56
(XXXII)	0,70
(LXXXVIII)	0,69
(XXXVII)	0,82

ТАБЛИЦА 4

Эффективные значения  $m(C_{sp^2}-P)$   
в окисях и сульфидах винилфосфинов<sup>10-11</sup>

Соединение	$m(C_{sp^2} \rightarrow P)$ , Д	Соединение	$m(C_{sp^2} \rightarrow P)$ , Д
(III)	0,83	(V)	0,30
(IV)	0,60	(VII)	0,40
(VI)	0,37	(VIII)	-0,09



ТАБЛИЦА 5

Дипольные моменты  $n\text{-XC}_6\text{H}_4\text{P(O)(OC}_2\text{H}_5)_2$  <sup>24</sup>

Соединение	X	$\mu_{\text{эксп. Д}}$	$\mu_{\text{выч. Д}}$	$m_{\text{взаим. Д}}$
(XCVI)	CH <sub>3</sub>	3,23	3,30	-0,10
(XCVI)	Cl	2,83	2,25	1,27
(XCVII)	Br	2,81	2,26	1,22
(XCVI)	CH <sub>3</sub> O	3,31	3,21	0,98

ТАБЛИЦА 6

Дипольные моменты  $n\text{-XC}_6\text{H}_4\text{CH=C(CN)P(O)(OC}_2\text{H}_5)_2$  <sup>17</sup>

Соединение	X	$\mu_{\text{эксп. Д}}$	$\mu_{\text{выч. Д}}$	
			транс	цис
(XLV)	Cl	2,67	2,73	1,99
(XLVI)	Br	2,62	2,74	1,96
(XLVII)	NO <sub>2</sub>	4,78	4,53	3,40

В более широких пределах изменяются ДМ связей  $\text{C}_{sp^2}\text{—P}$  в окисях и сульфидах винилфосфинов (табл. 4). Приведенные в табл. 4 эффективные значения ДМ связей  $\text{C}_{sp^2}\text{—P}$  для соединений (III)—(VI) хорошо объясняются стерическими эффектами, а также согласуются с представлениями об электронном влиянии фосфорсодержащих заместителей <sup>55</sup>. Изменение величины ДМ связи  $\text{C}_{sp^2}\text{—P}$  может служить свидетельством изменения сопряжения в  $\pi$ -системе. В соответствии с этим следовало ожидать большей величины  $m(\text{C}_{sp^2}\text{—P})$  в бутадие-1,3-илфосфонате (XXXII) по сравнению с винилфосфонатом (I) и в стирилфосфонате (XXXVII) по сравнению с фенилфосфонатом (LXXXIX), что и наблюдается в действительности (табл. 3). Определение эффективных значений  $m(\text{C}_{sp^2}\text{—P})$  позволило оценить моменты взаимодействия винильной и фенильной групп с диэтилфосфоновой группой в эфирах бутадие-1,3-ил- и стирилфосфоновых кислот, равные соответственно 0,14 и 0,23 Д <sup>17</sup>. Очевидно, в  $\pi$ -системе имеет место некоторый перенос электронов, что приводит к ориентации суммарного момента углеводородных радикалов по направлению к атому фосфора. Близким к этим значениям по величине оказался также момент взаимодействия в серусодержащем соединении (XXXIII) (0,20 Д). Для соединения (XLIII) полученное значение момента взаимодействия (1,12 Д) свидетельствует о значительном участии фосфорной группировки в прямом полярном сопряжении общей цепи.

Определение моментов взаимодействия возможно и для *пара*-замещенных фенилфосфонатов (табл. 5). Вычисленные для них величины ДМ не совпадают с определенными экспериментально, что обусловлено взаимодействием *пара*-заместителей фенильной группы с  $\text{P(O)(OR)}_2$ -группой. Моменты взаимодействия, направленные по связи  $\text{C}_{sp^2}\text{—P}$ , достигают значений  $\geq 1$  Д, что указывает на значительное участие фосфорного фрагмента в общей цепи сопряжения. Найдена превосходная корреляция ( $r=0,999$ ) экспериментально полученных значений ДМ *пара*-замещенных фенилфосфонатов с  $\sigma$ -константами Гаммета, что свидетельствует о взаимодействии, включающем сопряжение. В *пара*-замещенных бензоилфосфонатах <sup>21</sup> превышение найденных экспериментально ДМ над вычисленными составляет 0,6—0,7 Д. Хотя не представляется возможным разделить влияние групп  $\text{C—O}$  и  $\text{P—O}$  и вычислить моменты взаимодействия, все же можно и в данном случае признать существенное влияние фосфорной группировки. Это следует из того, что в *n*-метоксиацетофеноне момент взаимодействия составляет всего 0,24 Д, а в *n*-хлор- и *n*-бромацетофенонах экспериментальные ДМ даже несколько меньше значений, вычисленных по аддитивной схеме. Этот вывод подтверждается результатами, полученными при изучении ИК- и УФ-спектров бензоилфосфонатов <sup>56—64</sup>.

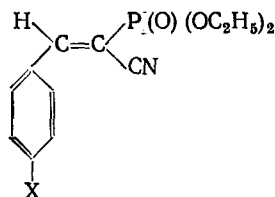
Таким образом, в исследованных ненасыщенных ФОС осуществляется взаимодействие  $\pi$ -электронной системы с фосфорсодержащими группировками. Вопрос об участии в сопряжении тетраэдрического атома

фосфора в литературе обсуждался неоднократно <sup>7, 16, 21, 24, 52–54, 56, 65–74</sup>. Высказывалось предположение как о сопряжении  $\pi$ — $\pi$ -типа, так и  $p_\pi$ — $d_\pi$ -типа, однако механизм взаимодействия непредельных систем с фосфорсодержащими группировками пока нельзя считать точно установленным. Широко используемые химиками представления о  $p_\pi$ — $d_\pi$ -взаимодействии в этих системах подвергаются сомнению в <sup>75</sup> вследствие того, что  $d$ -орбитали атома фосфора достаточно диффузны и энергетически невыгодны, и маловероятно значительное их перекрывание с орбиталями присоединенных к атому фосфора радикалов, т. е. количественная сторона вопроса о роли  $p_\pi$ — $d_\pi$ -взаимодействия остается дискуссионной <sup>6</sup>. Тем не менее несомненно, что в молекуле ФОС с ненасыщенными радикалами происходит электронная делокализация с участием атома фосфора или всей фосфорсодержащей группировки, которую мы и попытались продемонстрировать с помощью метода дипольных моментов.

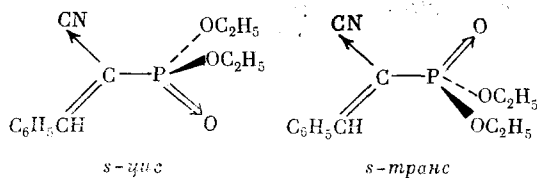
### III. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ОРИЕНТАЦИЯ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ У АТОМА ФОСФОРА

Другой важной задачей при изучении ненасыщенных ФОС является исследование их пространственной структуры. Электронографических или рентгеноструктурных данных для этих соединений в литературе очень мало (см. обзоры <sup>4–6</sup>), и в основном они касаются соединений со связью  $P-C_{sp^2}$  (фенил), (см. например <sup>76–80</sup>). Для соединений со связью  $P-C_{sp^2}$  (олефин) имеется всего несколько работ <sup>81–83</sup>, а ациклические ФОС со связью  $P-C_{sp^2}$  (олефин) исследованы в единственной работе <sup>82</sup> на примере дихлорангидрида винилфосфоновой и хлорангидрида ди(винил) фосфоновой кислот. Авторы <sup>82</sup> показали, что для обоих соединений основной конформацией является форма с *цис*- или близким к нему расположением связей  $C=C$  и  $P=O$ , которые практически копланарны. Имеются и другие свидетельства преимущественного расположения связей  $C=C$  и  $P=O$  в одной плоскости <sup>52, 84–85</sup>.

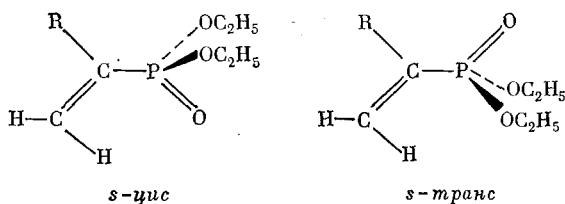
Метод ДМ является важным и достаточно надежным для определения конфигурации ненасыщенных ФОС. Например, для  $\alpha$ -цианстирилфосфонатов <sup>17</sup> в согласии с данными ЯМР-спектроскопии <sup>86</sup> методом ДМ установлено *транс*-расположение фенильного кольца и диэтилфосфоновой группы (табл. 6).



Кроме того, метод ДМ дает возможность исследовать конформационную изомерию относительно связи  $P-C_{sp^2}$  и других связей фосфора ( $P=O$ ,  $P-S$ ,  $P-Se$  и т. д.). Оценка полярности связи  $P-C_{sp^2}$  в эфирах стирилфосфоновой кислоты позволила обсудить конформационную изомерию в  $\alpha$ -цианстирилфосфонатах, т. е. рассмотреть вращение вокруг связи  $P-C_{sp^2}$  (олефин) <sup>17</sup>. Наличие циано-группы в этих соединениях обуславливает различную полярность *s-цис*- и *s-транс*-конформеров:



Сравнение величин ДМ, вычисленных для обоих конформеров, с экспериментально определенной величиной ДМ диэтилового эфира  $\alpha$ -цианстирилфосфоновой кислоты (XLII) свидетельствует о преимущественной (~80%) реализации *s-цис*-формы, т. е. конформера с антипараллельным направлением диполей замещающих групп (CN и P=O). В<sup>10, 11</sup> исследована конформационная изомерия относительно связи P—C<sub>sp<sup>2</sup></sub> в  $\alpha$ - и  $\beta$ -замещенных винилфосфонатах



В табл. 7 приведены экспериментально определенные и вычисленные величины ДМ для  $\alpha$ -замещенных винилфосфонатов. Из данных табл. 7 видно, что для всех соединений более устойчив конформер с антипараллельным направлением диполей. Преимущественная *s-транс*-форма для дихлорангидрида  $\alpha$ -метилвинилфосфоновой кислоты обнаружена также методом ИК-спектроскопии<sup>87</sup>. Для винилфосфонатов, имеющих в  $\beta$ -положении нерегулярный заместитель с неравномерным распределением конформаций, также представляется возможность исследования

ТАБЛИЦА 7  
Дипольные моменты  
CH<sub>2</sub>=C(R)P(O)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>11</sup>

Соединение	R	$\mu_{\text{эксп.}}, \text{Д}$	$\mu_{\text{выч.}}, \text{Д}$		
			<i>s-транс</i>	<i>s-цис</i>	$n_{s\text{-цис}}, \%$
(IX)	CH <sub>3</sub>	2,90	2,86	3,30	10
(X)	CN	3,51	5,24	0,88	60
(XI)	Br	2,59	3,64	1,60	60

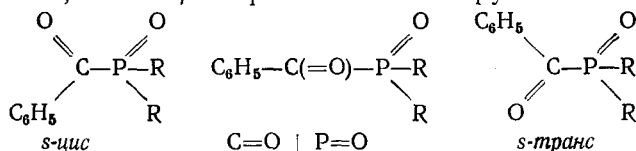
=O находятся в *транс*-положении относительно связи C=C. Сопоставление вычисленных и экспериментально полученных значений ДМ для этих соединений (табл. 8) свидетельствует о том, что во всех соединениях преобладает конформер с *s-транс*-расположением связей C=C и P=O<sup>13</sup>.

ТАБЛИЦА 8  
Дипольные моменты C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OSN=CHP(O)R<sub>2</sub><sup>13</sup>

Соединение	R	$\mu_{\text{эксп.}}, \text{Д}$	$\mu_{\text{выч.}}, \text{Д}$		$n_{s\text{-транс}}, \%$
			<i>s-транс</i>	<i>s-цис</i>	
(XVII)	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,41	3,46	3,97	100
(XXII)	Cl	4,46	4,39	4,92	90
(XXI)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4,36	4,18	4,70	70

Изомерия относительно связи P—C<sub>sp<sup>2</sup></sub> (карбонил) изучена на примере окисей бензоилфосфинов<sup>21</sup>. Последние являются удобными объектами для рассмотрения вращения вокруг связи P—C<sub>sp<sup>2</sup></sub> в отличие от незамещенных винил- и бутadiен-1,3-илфосфонатов, в которых полярность *s-цис*- и *s-транс*-конформеров не зависит от вращения вокруг этой связи. В литературе до сих пор отсутствует единое мнение о взаимном расположении групп C=O и P=O. В работе<sup>88</sup> предложена структура с

расположением  $C=O$  и  $P=O$  во взаимно перпендикулярных плоскостях. По другим данным<sup>67</sup>, наиболее выгодным является плоское расположение  $\pi$ -системы и связи  $P=O$ ; в этом случае возможны два поворотных изомера с *s-цис*- и *s-транс*-расположением групп  $C=O$  и  $P=O$ :



В табл. 9 приведены экспериментальные и вычисленные значения ДМ для окисей диэтил- (LXXI) и дифенил- (LXXII) бензоилфосфинов<sup>21</sup>. Если бы группы  $C=O$  и  $P=O$  лежали во взаимно перпендикулярных плоскостях, экспериментальные значения ДМ (LXXI) и (LXXII) были бы близки к 4,59 Д; на самом деле они соответствуют равновесию *s-цис*- и *s-транс*-форм с содержанием последней  $\sim 90-95\%$ . При рассмотрении экспериментальных и вычисленных значений ДМ бензоилфосфинатов<sup>21</sup> *s-транс*-конформация также оказывается преимущественной ( $\sim 90-95\%$ ), т. е. вращение вокруг связи  $C_{sp^2}-P$  практически отсутствует. Следует заметить, что в предпочтительных конформациях сильные диполи замещающих групп ( $C\equiv N$  и  $P=O$ ,  $C=O$  и  $P=O$ ) ориентированы антипараллельно, что свидетельствует о существенном влиянии на пространственную структуру электростатических факторов. В бензоилфосфонатах осуществляется конформационное равновесие *s-цис*- и *s-транс*-форм с незначительным преобладанием последней ( $\sim 60\%$ )<sup>21</sup>.

В работе<sup>89</sup> вывод о том, что система  $O=C-P=O$  не является жесткой, был подвергнут сомнению. Авторы<sup>89</sup> провели исследование бензоилфосфонатов методом ИК-спектроскопии и сделали вывод о том, что вращение вокруг связи  $P-C_{sp^2}$  не имеет места, так как полоса поглощения карбонильной группы оказалась нерасщепленной. В качестве единственного изомера для этих соединений предложена *s-транс*-форма (преобладающая для бензоилфосфинатов и окисей бензоилфосфинов и по данным ДМ). Если предположить для бензоилфосфоната (LXVIII) неплоское *гош*-расположение групп  $C=O$  и  $P=O$ , то значение ДМ, вычисленное для этой формы, близко к экспериментальному. Однако реализация этой формы отвергается в<sup>89</sup>. Вероятно, имеющиеся литературные данные относительно взаимного расположения групп  $C=O$  и  $P=O$  в бензоилфосфонатах<sup>21, 88, 89</sup> не позволяют пока сделать окончательного вывода. Во всяком случае, отсутствие расщепления  $\nu_{C=O}$  не является достаточным показателем жесткости системы  $O=C-P=O$ , так как формы, участвующие в равновесии, могут быть близки по своим спектральным характеристикам и неразличимы в ИК-спектрах. Невозможно объяснить также отличие вычисленного ДМ 0,78 Д<sup>21</sup> для *s-транс*-формы бензоилфосфоната (LXVIII), от экспериментального (3,10 Д) отклонением от аддитивности вследствие взаимодействия карбонильной и фосфорильной групп (как это сделано в<sup>89</sup>). Опыт показывает, что даже при наличии прямого полярного сопряжения разница между экспериментальными и вычисленными ДМ не превышает 1—1,5 Д. К тому же аналогичное взаимодействие имеет место и в окисях бензоилфос-

ТАБЛИЦА 9

Дипольные моменты окисей диэтил- и дифенилбензоилфосфинов<sup>21</sup>

Соединение	$\mu_{\text{эксп}}, \text{Д}$	$\mu_{\text{выч}}, \text{Д}$			$n_s\text{-транс}, \%$
		<i>s-цис</i>	$C=O \perp P=O$	<i>s-транс</i>	
(LXXI)	2,28	6,25	4,59	1,73	95
(LXXII)	2,69	6,25	4,59	1,73	90

финов и бензоилфосфинатах, для которых результаты, полученные методами ДМ и ИК-спектроскопии, практически совпадают. Привлечение какого-либо другого независимого метода к обсуждению этой проблемы было бы очень полезно.

#### IV. КОНФОРМАЦИЯ АРИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЧЕТЫРЕХКООРДИНИРОВАННОГО ФОСФОРА

Внутреннее вращение углеводородных радикалов в приближении аддитивной схемы не влияет на величину и направление молекулярного ДМ. Их пространственная ориентация может быть установлена на основании мольных констант Керра ( $mK$ )<sup>2</sup>. Первым соединением со связью  $C_{sp^2}-P^V$ , исследованным этим методом, была окись трифенил-

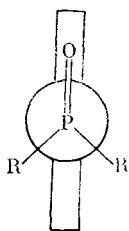


Рис. 1

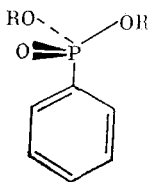


Рис. 2

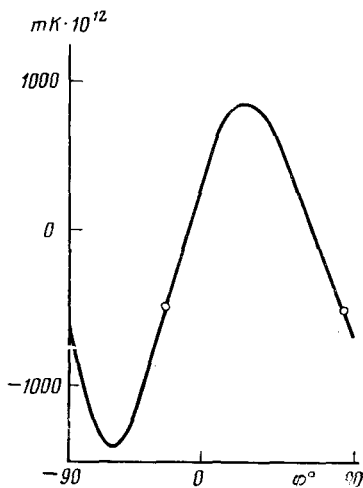


Рис. 3

Рис. 1. Конформация окисей арилдиалкилфосфинов<sup>91</sup>Рис. 2. Ориентация арильного фрагмента в О,О-диалкиларилфосфонатах<sup>23</sup>Рис. 3. Конформационная зависимость константы Керра для окиси дифенилпропинилфосфина (CLI)<sup>40</sup> (точки на кривой соответствуют экспериментальным значениям)

фосфина<sup>38</sup>. Аддитивная схема анизотропий поляризуемости связей фосфора проанализирована в<sup>2</sup>. Имеющиеся в литературе данные показывают, что один арильный радикал, связанный с атомом фосфора (как трех-, так и пятивалентного)<sup>76, 91</sup> располагается в плоскости, включающей ось пирамиды  $CPX_2$  ( $X=R, Hal$ ), т. е. он копланарен гибридной НЭП атома фосфора или фосфорильной группе (рис. 1).

Однако в *пара*-замещенных арилфосфонатах<sup>23</sup> арильная группа в значительной степени выведена из плоскости  $C_{sp^2}-P-O$ . Для нее обнаружены две области энергетически выгодного положения с поворотом от этой плоскости в одну или другую сторону ( $\varphi = \pm 50^\circ$ ), близким к заклонению одинарных связей  $P-O$  (рис. 2). Интересно, что при исследовании комплексов О, О-диэтилфенилфосфонита с различными металлами также найдена неплоская структура ( $\varphi = 55-75^\circ$ )<sup>92</sup>. Таким образом, сопряжение в *пара*-замещенных арилфосфонатах<sup>24</sup> видимо не может осуществляться по  $\pi-\pi$ -типу, скорее его можно объяснить  $p_\pi-d_\pi$ -взаимодействием. Наличие сопряжения фенильной и  $P=O$ -групп подтвержда-

ется исследованием ИК-спектров окисей фенилциклогексилфосфинов<sup>33</sup>. В работе<sup>27</sup> исследовано вращение вокруг связи  $P-C_{sp^2}$  (фенил) в 2-оксо(тио)-2-фенил-1,3,2-диоксафосфоринанах (CII)—(CIII) и их спиро-

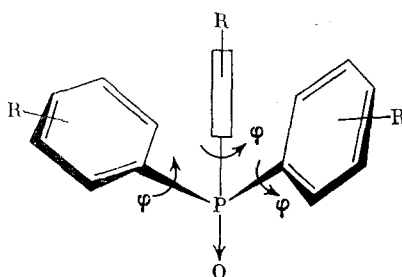


Рис. 4. Конформация окисей триарилфосфинов<sup>35</sup>

аналогах (CV)—(CVI). Авторы<sup>27</sup> нашли, что в этих соединениях преобладает конформер с экваториальной фенильной группой (80%), причем плоскость бензольного кольца параллельна НЭП атома фосфора, или связям  $P=O$  и  $P=S$ . В конформере с аксиальной фенильной группой плоскость бензольного кольца перпендикулярна плоскости симметрии молекул в производных как трех-, так и четырехкоординированного фосфора.

Вращение двух арильных радикалов в ФОС рассмотрено на примере окисей пропинил- и трихлорметилдифенилфосфинов<sup>33, 40</sup>. Угловая зависимость вычисленной константы Керра соединения (CLI) выражена весьма сильно (рис. 3), что позволило определить конформацию этого соединения с высокой точностью. Связь  $P=O$  и группировка  $P-C\equiv C$  вследствие линейности создают одинаковые стерические препятствия вращению заместителей у атома фосфора; тем не менее реализуется структура, в которой плоскости фенильных радикалов близки к заслонению связи  $C\equiv C$ .

В окисях дифенил-(CXXII), дитолил-(CXXIII) и ди-*n*-хлорфенил-(CXXIV) трихлорметилфосфинов<sup>33</sup> экспериментальные значения  $mK$  соответствуют вычисленным для углов поворота  $15^\circ$ . Отсюда следует сделать вывод, что конформация исследованных молекул близка к наименее стерически затрудненной, в которой плоскость каждого из ароматических циклов перпендикулярна плоскости  $C_{sp^2}-P-C_{sp^2}$ , с возможным отклонением до  $15^\circ$ , приводящим к заслонению фосфорильной группы. Установленная конформация<sup>33</sup> была объяснена балансом энергий стерических взаимодействий атома водорода в *орто*-положении, находящегося внутри пирамиды связей фосфора, с аналогичным атомом водорода соседней арильной группы, с одной стороны, и с трихлорметильной группой — с другой. Таким образом, в молекулах окисей пропинил- и трихлорметилдифенилфосфинов фенильные кольца повернуты на небольшой угол в разные стороны от одного и того же начального положения. Однако в принципе для этих соединений получены близкие результаты, т. е. замена линейной пропинильной группы объемной трихлорметильной группой мало сказывается на конформациях изученных соединений.

Вращение трех арильных радикалов в молекулах окисей триарилфосфинов изучено в<sup>35, 38, 34</sup>. Сопоставление экспериментальных и вычисленных в предположении симметрии  $C_3$  значений  $mK$  для незамещенного трифенилфосфиноксида (CXXV) и его *n*-хлор-(CXXVII), *m*-хлор-(CXXIX), *n*-метил-(CXXXV) и *m*-метил-(CXXXVI) производных<sup>35</sup> привело к следующим значениям углов поворота фенильного ядра:  $55^\circ$ ,  $65^\circ$ ,  $49^\circ$ ,  $60^\circ$  и  $52^\circ$  соответственно (рис. 4). Атом галогена и метильная группа в *пара*-положении приводят к некоторому уплощению молекул по сравне-

нию с незамещенным трифенилфосфиноксидом. Авторы<sup>35</sup> полагают, что это может быть объяснено с позиций  $p_\pi-d_\pi$ -сопряжения ароматических колец с атомом фосфора. На возможность аналогичного взаимодействия указывается в работах<sup>95, 96</sup>.

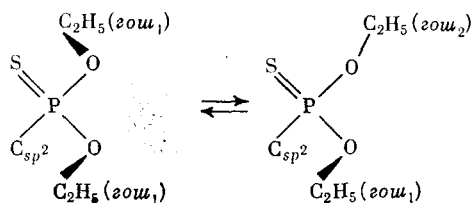
Данные, касающиеся барьеров вращения вокруг связей  $C_{sp^2}-P$ , скудны. В<sup>87, 97</sup> по частотам торсионных колебаний соединений (VII) и (XC) проведена оценка величины барьеров вращения:  $V=4-6$  ккал/моль.

#### V. КОНФОРМАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ ОТНОСИТЕЛЬНО ОДИНАРНЫХ СВЯЗЕЙ В НЕНАСЫЩЕННЫХ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

К настоящему времени хорошо известно, что при вращении вокруг одинарных связей в соединениях четырехкоординированного фосфора преимущественными являются шахматные *гош*- или *транс*-формы<sup>98-105</sup> независимо от того, вокруг какой связи ( $P-O$ ,  $P-S$  или  $P-Se$ ) осуществляется вращение. При этом не наблюдается существенных отличий между соединениями, содержащими одну, две или три<sup>106</sup> нерегулярные группы. В ациклических производных<sup>104</sup> реализуются те же формы, что и в 2-алкокси(метилтио, метилселено)-2-оксо(тионо)-1,3,2-диоксафосфоринанах<sup>100, 102, 105</sup>.

Данных по исследованию конформационной изомерии относительно одинарных связей в ненасыщенных ФОС пока очень мало<sup>10, 40</sup>. Однако они также свидетельствуют о преимущественной *гош*- или *транс*-ориентации алкильных и  $P=O$  или  $P=S$ -групп.

Оказалось<sup>10</sup>, что в диэтиловом эфире винилтиофосфоновой кислоты (II) осуществляется конформационное равновесие двух форм с *гош*-ориентацией (по-видимому, с некоторым искажением в сторону *цис*-формы) алкильных и  $P=S$ -групп:



Точно так же для диэтиловых эфиров этинил- (CXLVI) и пропинил- (CXLVII) фосфоновых кислот экспериментально полученные величины дипольных моментов согласуются со значениями, вычисленными для структур с *гош*-расположением алкильных и  $P=O$ -групп<sup>39</sup>.

Исследование вращения вокруг связи  $C_{sp^3}-P$  в окиси диэтилпропинилфосфина (CL) методом эффекта Керра<sup>40</sup> привело к выводу о том, что связи  $C-CH_3$  этильных групп находятся только в *гош*-положении к группировке  $P=O$  (рис. 5). Экспериментальная величина  $mK$  для (CL) (равная  $-176 \cdot 10^{-12}$ ) строго соответствует вычисленным для *гош*<sub>1</sub>-*гош*<sub>1</sub> ( $-180 \cdot 10^{-12}$ ) и *гош*<sub>1</sub>-*гош*<sub>2</sub> ( $-178 \cdot 10^{-12}$ ) конформаций. Аналогичные данные о структуре нерегулярных метокси-группировок получены для арилфосфонатов<sup>23</sup>. Для них методом ИК-спектроскопии показано наличие конформационного равновесия двух форм. Эти формы идентифицированы методом дипольных моментов; вычисленные и определенные экспериментально данные обработаны по методу Экснера<sup>107</sup>; в результате сделан вывод о преимущественной *гош*-ориентации метильных и  $P=O$ -групп с некоторым искажением (до  $20^\circ$ ) в сторону *цис*-формы. Принципиальная возможность такого искажения подтверждается и квантовохимическими расчетами<sup>108</sup>.

В алкильных и арильных эфирах фенилметил- и дифенилфосфиновых кислот<sup>28, 29</sup> вращение вокруг связи  $P-O$  приводит к конформерам с

гош-ориентацией алкильной или фенильной и фосфорильной групп. Как считают авторы<sup>28</sup>, инкремент рефракции группы  $C_6H_5-P^V$  ( $1,0 \text{ см}^3$ )

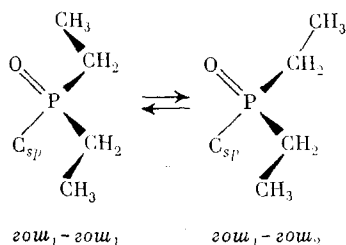


Рис. 5. Ориентация метильных групп и связи  $P=O$  в молекуле оксидиэтилпропинилфосфина ( $\overline{CL}$ )<sup>40</sup>

возникает за счет сопряжения фенильного кольца и  $P=O$ -группы, в то время как второе фенильное кольцо, соединенное с атомом фосфора, не вызывает аналогичного эффекта<sup>28</sup>. гош-Ориентация является преимущественной и в эфирах дифенил-(СХI) и ди(*n*-хлорфенил)-(СХIV) дитиофосфиновых кислот<sup>31</sup>, а также в ди(*n*-хлорфенил) дитиофосфиновой кислоте (СХVI)<sup>31</sup>.

Таким образом, в ненасыщенных ФОС, содержащих атом четырехкоординированного фосфора, вращение вокруг одинарных связей  $P-O$ ,  $P-S$  и  $P-C_{sp^3}$  подчиняется общим для фосфорорганических соединений закономерностям.

Подводя итог рассмотрению пространственной и электронной структуры ненасыщенных ФОС с четырехкоординированным атомом фосфора, можно отметить, что атом фосфора участвует во взаимодействии мезомерного типа. Пространственная ориентация  $\pi$ -электронной системы очевидно в значительной степени определяется этими взаимодействиями, а относительная стабильность конформеров, участвующих в равновесии, контролируется полярными факторами. На конформации нерегулярных групп у атома фосфора наличие  $\pi$ -систем практически не влияет, что позволяет проводить сравнение физических и химических свойств в широких рядах фосфорорганических соединений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Минкин, О. А. Осипов, Ю. А. Жданов, Дипольные моменты в органической химии, «Химия», М., 1968.
2. Р. П. Аршинова, Успехи химии, 46, 1544 (1977).
3. Л. А. Грибов, Е. М. Попов, ДАН СССР, 145, 761 (1962).
4. Л. С. Хайкин, Л. В. Вилков, Успехи химии, 40, 2174 (1971).
5. Л. С. Хайкин, Л. В. Вилков, Там же, 41, 2224 (1972).
6. Н. Г. Бокый, Ю. Т. Стручков, В. Е. Калинин, В. Г. Андрианов, Т. Н. Сальников, Кристаллохимия, т. 12, Изд. ВИНТИ. М., 1977, стр. 56.
7. Э. А. Ишмаева, Канд. дис., КГУ, Казань, 1967.
8. Э. А. Ишмаева, А. Н. Верещагин, Н. А. Бондаренко, Г. Е. Ястребова, А. Н. Пудовик, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2695.
9. К. С. Мингалева, Б. И. Ионин, В. М. Игнатъев, Л. Н. Машляковский, А. А. Петров, Ж. общ. химии, 39, 1524 (1969).
10. Э. А. Ишмаева, Г. А. Кутырев, А. Н. Пудовик, Там же, 43, 2328 (1973).
11. Э. А. Ишмаева, Р. Д. Гареев, Г. Е. Ястребова, А. Н. Пудовик, Там же, 42, 73 (1972).
12. О. А. Осипов, В. И. Минкин, А. Д. Гарновский, Справочник по дипольным моментам, «Высшая школа», М., 1971.
13. Г. А. Кутырев, Н. В. Кашина, Э. А. Ишмаева, Р. А. Черкасов, А. Н. Пудовик, Ж. общ. химии, 47, 2460 (1977).
14. А. В. Догадина, Б. И. Ионин, и др., Там же, 40, 2341 (1970).
15. А. В. Догадина, К. С. Мингалева, и др., Там же, 43, 2186 (1972).
16. Б. И. Ионин, К. С. Мингалева, А. А. Петров, Там же, 34, 2630 (1964).
17. Э. А. Ишмаева, Н. А. Бондаренко, А. Н. Пудовик, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2565.



18. Г. М. Боголюбов, А. А. Петров, Ж. общ. хим., 36, 724 (1966).
19. Б. А. Арбузов, А. О. Визель, А. Н. Верещагин, О. А. Раевский, М. А. Зверева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2489.
20. О. А. Самарина, Э. А. Ишмаева, Н. Г. Хусаинова, Ж. общ. химии, 46, 1759 (1976).
21. Э. А. Ишмаева, М. Г. Зимин, Р. М. Галеева, А. Н. Пудовик, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 538.
22. Б. А. Арбузов, Т. Г. Шавша, Там же, 1952, 874.
23. О. А. Варнавская, Э. А. Ишмаева, Ф. М. Харрасова, А. Б. Ремизов, А. Н. Пудовик, Там же, в печати.
24. Э. А. Ишмаева, Ф. М. Харрасова, А. П. Завьялов, А. Н. Пудовик, Там же, 1971, 619.
25. Э. А. Ишмаева, В. В. Овчинников, А. Н. Пудовик, Там же, в печати.
26. K. Faegri, T. Gramstad, K. Tjessem, J. Mol. Struct., 32, 37 (1976).
27. Р. П. Аршинова, Р. Н. Губайдуллин, С. Д. Ибраимова, Изв. АН СССР, сер. хим., в печати.
28. L. Paskucz, L. Almasi, и др., Coll. Czech. Chem. Commun., 40, 2497 (1975).
29. О. А. Раевский, Ф. Г. Хамитов, М. А. Пудовик, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2595.
30. О. А. Раевский, А. Н. Верещагин, Ю. А. Донская, Н. Г. Малахова, Ю. И. Сухорук, Е. Н. Цветков, М. И. Кабачник, Там же, 1976, 2243.
31. O. Exner, L. Almasi, L. Paskucz, Coll. Czech. Chem. Commun., 38, 677 (1973).
32. Э. А. Ишмаева, А. Н. Пудовик, А. Н. Верещагин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2790.
33. Э. А. Ишмаева, А. Н. Верещагин, Ф. М. Харрасова, ЖОХ, 46, 281 (1976).
34. C. W. Suttner, A. A. Foxton, J. Read, A. J. Vogel, J. Chem. Soc., 1964, 430.
35. С. Б. Булгаревич, Е. Г. Амарский, А. А. Швеи, О. А. Осипов, ЖОХ, 46, 1708 (1976).
36. J. P. Rott, E. N. Gurayanova, и др., Tetrahedron Letters, 1977, 33.
37. E. G. Cleaey, G. P. Van der Kelen, J. Mol. Struct., 40, 97 (1977).
38. M. J. Aroney, R. J. W. Le Fevre, J. Chem. Soc., 1964, 6180.
39. К. С. Мингалева, Б. И. Ионин, В. С. Завгородний, Л. Г. Шаранина, А. А. Петров, Ж. общ. химии, 38, 606 (1968).
40. Э. А. Ишмаева, А. Н. Верещагин, Н. Г. Хусаинова, Э. А. Бредихина, А. Н. Пудовик, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 359.
41. Ю. Ф. Орлов, Б. И. Ионин, В. П. Шведов, Ж. общ. химии, 35, 2047 (1965).
42. Г. М. Боголюбов, К. С. Мингалева, А. А. Петров, Там же, 35, 1566 (1965).
43. Б. И. Ионин, А. А. Петров, Там же, 35, 2255 (1965).
44. Б. И. Ионин, А. А. Петров, Там же, 33, 2863 (1963).
45. Э. А. Ишмаева, М. А. Пудовик, С. А. Терентьева, А. Н. Пудовик, ДАН СССР, 196, 630 (1971).
46. О. А. Раевский, Ф. Г. Халитов, М. А. Пудовик, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2595.
47. Б. А. Арбузов, А. П. Анастасьева, и др., Там же, 1968, 1729.
48. К. С. Мингалева, Б. И. Ионин, А. А. Петров, Ж. общ. хим., 38, 560 (1968).
49. Е. И. Матросов, Г. М. Петов, М. И. Кабачник, Ж. структ. химии, 15, 255 (1974).
50. Ю. П. Егоров, В. И. Католиченко, Ю. Я. Боровиков, Н. Г. Феценко, В. Я. Семенний, Теор. эксп. химия, 8, 761 (1972).
51. M. J. Aroney, L. H. L. Chia, и др., J. Chem. Soc., 1964, 2948.
52. Р. Р. Шагидуллин, А. В. Чернова, Э. А. Ишмаева, А. Н. Пудовик, ДАН СССР, 173, 135 (1967).
53. Г. В. Ратовский, В. В. Дорохова, Ю. Л. Фролов, Е. Ф. Гречкин, А. В. Калабина, Там же, 190, 1124 (1970).
54. А. В. Чернова, Р. Р. Шагидуллин, Г. А. Кутырев, Г. Е. Ястребова, Р. А. Черкасов, А. Н. Пудовик, Ж. общ. химии, 44, 737 (1974).
55. Е. Н. Цветков, Д. И. Лобанов, и др., Там же, 39, 2177 (1969).
56. K. D. Berlin, D. H. Virgo, J. Org. Chem., 31, 1304 (1966).
57. А. И. Разумов, М. Б. Газизов, Ж. общ. химии, 37, 2738 (1967).
58. Г. А. Савичева, М. Б. Газизов, А. И. Разумов, Там же, 38, 622 (1968).
59. Г. А. Савичева, М. Б. Газизов, А. И. Разумов, Там же, 38, 1093 (1968).
60. Terauchi Kenichi, Sakurai Hiroshi, Bull. Chem. Soc. Jap., 42, 821 (1969).
61. Б. Н. Ласкорин, В. В. Якшин, Л. И. Сокольская, ДАН СССР, 198, 1091 (1971).
62. Б. Н. Ласкорин, В. В. Якшин, Л. И. Сокольская, Материалы Всесоюз. конф. по исследованию структуры органических соединений физическими методами, Казань, 1971, стр. 13.
63. Б. Н. Ласкорин, В. В. Якшин, Л. И. Сокольская, Ж. общ. химии, 42, 1261 (1972).
64. А. А. Швеи, О. А. Осипов, Л. М. Токина, Там же, 47, 2180 (1977).
65. М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 773.
66. М. И. Кабачник, В. В. Воеводский, Т. А. Мастрюкова, С. П. Солодовников, Т. А. Мелентьева, Ж. общ. химии, 34, 3234 (1964).

67. М. И. Кабачник, *Tetrahedron*, **20**, 655 (1964).
68. М. И. Кабачник, Изв. инст. орг. хим. Болгарской АН, **3**, 107 (1967); РЖХим., 1968, 16Б45.
69. Б. И. Ионин, Г. М. Боголюбов, А. А. Петров, *Успехи химии*, **36**, 587 (1967).
70. Т. Н. Тимофеева, В. М. Игнатьев, Б. И. Ионин, А. А. Петров, *Ж. общ. химии*, **39**, 2446 (1969).
71. В. В. Москва, Г. Ф. Названова, Т. В. Зыкова, А. И. Разумов, Р. А. Салахутдинов, Там же, **42**, 314 (1972).
72. Е. Н. Цветков, Р. А. Малеванная, Л. И. Петровская, М. И. Кабачник, Там же, **44**, 1225 (1974).
73. В. В. Зверев, Ф. И. Вилесов, В. И. Вовна, С. Н. Лопатин, Ю. П. Китаев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 1051.
74. И. А. Нуретдинов, Р. Р. Шагидуллин, Ю. Л. Шамонин, Н. П. Гречкин, Там же, 1966, 839.
75. Д. А. Бочвар, И. П. Гамбарян, Л. М. Эпштейн, *Успехи химии*, **45**, 1316 (1976).
76. Л. В. Вилков, Н. И. Садова, И. Ю. Зельберг, *Ж. структ. химии*, **8**, 528 (1967).
77. M. ul-Hague, C. N. Caughlan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1976, 1101.
78. W. Dreissig, K. Plieth, *Acta Cryst.*, **B27**, 1140 (1971).
79. W. Dreissig, K. Plieth, P. Zäcke, Там же, **B28**, 3473 (1972).
80. W. Dreissig, K. Plieth, Там же, **B28**, 3478 (1972).
81. В. А. Наумов, В. Н. Семашко, ДАН СССР, **193**, 348 (1970).
82. В. А. Наумов, С. А. Шайдуллин, *Ж. структ. химии*, **17**, 304 (1976).
83. D. van Helm, D. M. Washecheck, J. E. Burks, S. E. Ealick, *Acta Cryst.*, **B32**, 659 (1976).
84. И. И. Батуев, Л. И. Шмюнина, А. Д. Матвеева, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1961, 513.
85. Т. Н. Тимофеева, Б. И. Ионин, Ю. Л. Клейман, Н. В. Морковин, А. А. Петров, *Ж. общ. химии*, **38**, 1255 (1968).
86. D. Danion, R. Carrie, *Tetrahedron Letters*, 1968, 4537.
87. А. Б. Ремизов, Р. Д. Гареев, А. Н. Пудовик, *Ж. общ. химии*, **44**, 1863 (1974).
88. K. D. Berlin, H. A. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3862 (1964).
89. Б. Н. Ласкорин, В. В. Яшин, Л. И. Сокальская, *Ж. общ. химии*, **44**, 1716 (1974).
90. О. А. Раевский, А. Н. Верещагин, Ю. А. Донская, Ф. Г. Халитов, И. Г. Малахова, Е. Н. Цветков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 453.
91. О. А. Раевский, А. Н. Верещагин, Ю. А. Донская, И. Г. Малахова, Ю. И. Сухоруков, Е. Н. Цветков, М. И. Кабачник, Там же, 1976, 2243.
92. G. Albertin, A. A. Orio, S. Calogero, Z. Di Sipio, G. Pelizzi, *Acta Cryst.*, **B32**, 3023 (1976).
93. H. Schindlbauer, *Angew. prakt. Chem.*, **18**, 102 (1967).
94. M. J. Aroney, R. J. W. Le Fevre, J. D. Saxby, *J. Chem. Soc.*, 1963, 1739.
95. J. J. Monagle, J. V. Mengenhauser, D. A. Jones, *J. Org. Chem.*, **32**, 2477 (1967).
96. T. A. Albright, W. J. Freeman, E. E. Schweizer, Там же, **40**, 3437 (1975).
97. А. Б. Ремизов, И. Я. Курамшин, *Ж. прикл. спектр.*, **20**, 324 (1974).
98. О. Экнер, Л. Алмаши, Л. Паскун, V Всесоюз. конф. по химии фосфорорганических соединений, М., 1972, стр. 256.
99. О. А. Раевский, В. Д. Акамсин, Ф. Г. Халитов, Ю. А. Донская, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2451.
100. Б. А. Арбузов, Р. П. Аршинова, Ю. М. Мареев, В. С. Виноградова, ДАН СССР, **208**, 849 (1973).
101. А. Б. Ремизов, И. Л. Курамшин, А. В. Аганов, Г. Г. Бутенко, Там же, **208**, 1118 (1973).
102. Б. А. Арбузов, Р. П. Аршинова, Ю. М. Мареев, И. Х. Шакиров, В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 665.
103. Э. А. Ишмаева, Ф. М. Харрасова, А. Б. Ремизов, А. Н. Пудовик, ДАН СССР, **218**, 107 (1974).
104. Э. А. Ишмаева, В. В. Овчинников, Р. А. Черкасов, А. Б. Ремизов, *Ж. общ. хим.*, **44**, 2625 (1974).
105. Э. А. Ишмаева, М. Миколайчик, А. Б. Ремизов, А. Н. Пудовик, ДАН СССР, **223**, 351 (1975).
106. О. А. Раевский, А. Н. Верещагин, Ю. А. Донская, А. Г. Абульханов, Я. А. Левин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 2013.
107. O. Exner, V. Jechlicka, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **30**, 639 (1965).
108. D. G. Gorenstein, D. Kar, B. A. Luxon, R. R. Motci, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1668 (1976).