

УДК 546.18 : 541.51

ФОСФОРНЫЕ ЦИКЛЫ, КЛАСТЕРЫ, ЦЕПИ И СЛОИ

В. И. Косяков, И. Г. Васильева

Соединения фосфора со связями Р—Р (полифосфида, фосфаны, фосфорогранические соединения) рассмотрены как соединения ионов или радикалов с каркасом *, состоящим из атомов фосфора, ковалентно связанных между собой; строение таких каркасов мало зависит от природы присоединяющихся к ним ионов или радикалов. Выделены простейшие строительные элементы каркасов, установлены правила их соединения в кластеры, цепи, слои и сшитые структуры. Предложена классификация и приведены формулы гомологических матриц фосфорных каркасов, показано их структурное многообразие. Обсуждены некоторые аспекты стереохимии полифосфорных соединений. Установлены ее общие черты и различие со стереохимией органических соединений. Отмечены большие потенциальные возможности химии полифосфорных соединений.

Библиография — 47 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	280
II. Островные структуры	284
III. Цепочечные структуры	287
IV. Слоистые структуры	290
V. Сшитые структуры	291
VI. Заключение	293
VII. Приложение (определение структур фосфорных каркасов Р ₂ ¹)	295

I. ВВЕДЕНИЕ

Более 20 лет назад в предисловии к своей замечательной монографии Дж. Р. Ван Везер писал: «Я считаю, что выделение химии фосфора в новую дисциплину столь же необходимо, как в свое время было необходимо выделение химии соединений углерода. Соединения углерода не только собраны воедино, но и расположены в гомологические ряды, и для описания взаимозависимости и взаимодействий между этими гомологическими рядами и между их членами оказалось достаточно небольшого количества основных правил. Это положение, по-видимому, можно применить и к соединениям фосфора... Кроме того, видимо, имеется система основных правил, в некоторых случаях совершенно отличающихся от правил органической химии» (см.¹, стр. 7).

Целью настоящей статьи является попытка подтверждения этих слов на примере анализа закономерностей строения каркасов, состоящих из двух или более ковалентно связанных атомов фосфора в соединениях разных классов: полифосфидах, фосфанах, фосфорогранических соединениях. Соединения, включающие такие каркасы, мы будем называть

* Отсутствие общепринятой номенклатуры в описании соединений со связями элемент — элемент (органических, кластерных, полимерных соединений бора, серы, фосфора и т. д.) затрудняет выбор названия группировок из атомов элемента, связанных между собой химическими связями и входящими в соединение в виде поликатиона, полилиона или нейтральной группировки. Мы остановились на обозначении таких группировок термином «каркас», полагая, что его употребление будет понято однозначно специалистами, работающими в разных областях химии.

полифосфорными соединениями. Анализ структурных данных показывает, что строение фосфорных каркасов в таких соединениях мало зависит от природы атомов или радикалов, связанных с каркасом.

Почти все сведения о полифосфорных соединениях получены в последние 15 лет, и в настоящее время эта область химии фосфора интенсивно развивается: поэтому целесообразно критически рассмотреть и систематизировать имеющиеся литературные данные.

Интересно отметить, что несмотря на предположение Кребса и сотр.² о цепочечной структуре ряда полифосфидов ($ZnPbP_{14}$, $HgPbP_{14}$), сведения о сложной аллотропии элементарного фосфора, о существовании твердых гидридов фосфора и его низших окислов, строение которых нельзя представить без допущений о связи атомов фосфора друг с другом, Ван Везер ставил под сомнение возможность существования соединений, включающих большое число ковалентно связанных атомов фосфора (см.¹, стр. 17, 123); его мнение разделяли и другие авторы^{3, 4}.

В настоящее время известно более 200 полифосфорных соединений с каркасами из конечного (от 2 до 12) или бесконечного числа атомов фосфора. Структура же установлена только для половины этих соединений. Это связано с большими трудностями выделения и идентификации отдельных фаз вследствие медленного установления равновесия в реакциях синтеза, одновременного выделения большого количества различных полифосфорных соединений, близких по физико-химическим свойствам, склонности соединений к образованию аморфных или стеклообразных фаз. Но уже и полученных экспериментальных данных достаточно, чтобы увидеть исключительное разнообразие строения фосфорных каркасов.

В такой ситуации своеевременна и целесообразна разработка классификации и выявление основных закономерностей строения фосфорных каркасов. Первая попытка классифицировать соединения не по типу кристаллической решетки, а по строению фосфорных каркасов принадлежит Шнерингу⁵, успешно работающему в области определения структур. Однако его классификация охватывает лишь часть полифосфорных соединений — полифосфиды — и прослеживает связь между их строением и структурными элементами решеток белого, красного и черного фосфора. Нами была предложена более широкая классификация^{6, 7}; настоящая работа посвящена ее детальному описанию, рассмотрению основных закономерностей строения каркасов в полифосфорных соединениях различных классов. Классификация основана на: а) квантово-механических представлениях о конфигурации валентных орбит и длине связей атома фосфора, как строительного элемента фосфорных каркасов (см.¹, стр. 3); б) анализе ~100 структур различных полифосфорных соединений, с привлечением данных о строении соединений фосфора с двухвалентными электроотрицательными элементами, включающих группы $\text{P}-\text{Э}-\text{P}$ (где Э=O, S, Se, Te), изоструктурных с некоторыми фосфорными каркасами; в) некоторых стереохимических представлениях органической химии⁸.

Сформулируем основные закономерности, определяющие строение фосфорных каркасов.

1. Связи P—P образуются преимущественно p -электронами, поэтому атомы фосфора, участвующие в образовании таких связей, являются формально трехвалентными*. σ -Связанные атомы фосфора находятся

* Менее характерны каркасы из связанных между собой пятивалентных атомов фосфора. С их участием построены молекулы некоторых фосфорных кислот, например, $H_4P_5O_6$, $H_5P_5O_8$, $H_6P_4O_{10}$, $H_6P_6O_{12}$ и их солей^{9, стр. 598}, а также соединение $(PO)_4(PPh)_6$ ^{10, стр. 422}.

Классификация типов фосфорных каркасов

Структуры фосфорных каркасов	Гомологическая формула P_x^y	Полиморфные модификации элементарного фосфора	Полифосфорные соединения				Соединения, включающие структурно-подобные группы со связями $\begin{array}{c} \diagup \\ P-E-P \end{array}$
			фосфаны	полифосфиды	фосфорогетероатомные соединения	прочие соединения	
Островные структуры Простые цепи	$P_{n+2}^{'} P_m^{''} \cdot$ $\cdot P_n^{'''} = P_x^{x+2}$	—	$P_x H_{x+2}$ ($x=2-7$)	CaP*, LaP ₂ , MP ₂ (M=V, Nb, Ta, Mo, W, Fe, Ru, Os, Rh, Ni, Pt, Si), NiP ₃ , CoP ₃ *	P ₂ R ₄ , P ₂ R ₅ , (R= =Ph, Et, CF ₃), M ₂ P ₄ R ₄ (M=Li, Na, K; R=Et, Me)	H ₅ P ₃ O ₇ , H ₆ P ₄ O ₁₀ , H ₄ P ₂ O ₄ , H ₄ P ₂ O ₅	H ₄ P ₂ O ₇ , H ₅ P ₃ O ₁₀ , H _{n+2} P _n O _{3n+1}
Циклы	$P_n^{'''} = P_x^x$	—	$P_x H_x$ ($x=3-6$)*	—	P _x Ph _x ($x=4-6$) P _x (CF ₃) _x ($x=4, 5$)	(HPO ₂) ₆	(HPO ₃) ₃ , (HPO ₃) ₄ , H ₄ P ₄ O ₁₀
Кластеры	$P_m^{'''} P_n^{'''} =$ $= P_x^{x-n}$ (n — четное)	P ₄ (газ, белый фосфор)	P _x H _{x-2} ($x=4-8$, 10)*, P _x H _{x-4} ($x=6-9$)*, P _x H _{x-6} ($x=9, 10$)*, P _x H _{x-8} ($x=10-12$)*,	Sr ₃ P ₁₄ , Ba ₃ P ₁₄ , Na ₃ P ₁₁ , P ₁₀ Ph ₆ , P ₁₃ R ₅ , P ₁₄ R ₄ , P ₇ R ₃ (R=[(CH ₃) ₃ ·Si])	—	P ₄ O ₄ S ₆ , P ₄ O ₆ S ₄ , P ₄ S _x ($x=3, 5, 7, 10$), P ₄ O _x ($x=6-11$), H ₂ P ₄ O ₁₁ , P ₁₀ PnR ₄ (R=O, Sn, Ge, Si)	
Конденсированные структуры	—	—	P ₁₂ H ₄ * P _x H _x ($x=7, 8$)	—	—	—	H ₄ P ₄ O ₁₂
Цепочечные структуры Простые цепи	$P_n^{'} P_m^{'''} P_n^{'''} =$ $= P_1^1$	—	P _x H _x *	LiP, NaP, тетрагон. ZnP ₂ , моноклинная ZnP ₂ , PdP ₂ , моноклинная NiP ₂ , α-CdP ₂ , TiP ₂ , ZrP ₂ , HfP ₂	—	—	—
Циклические цепи	$P_\alpha^{'''} P_{2(p+q)}^{''''}$	—	—	MoP ₄ , CrP ₄ , MnP ₄ , BaP ₃	—	—	—
Кластерные цепи	$P_\alpha^{'''} P_\beta^{''''}$	P* (красный аморфный)	—	NaP ₇ , RbP ₇ , KP ₁₅	—	—	—
Смешанные цепи	$P_\alpha^{'''} P_\beta^{''''}$	—	—	M'M''P ₁₄ (M'=Zn, Cd, Hg; M''=Pb, Sn)	—	—	—

Продолжение таблицы

Структуры фосфорных каркасов	Гомологическая формула $P_x^y P_x^y$	Полиморфные модификации элементарного фосфора	Полифосфорные соединения				Соединения, включающие структурно-подобные группировки со связями $\begin{array}{c} \diagup \\ P-E-P \\ \diagdown \end{array}$
			фосфаны	полифосфиды	фосфороганические соединения	прочие соединения	
Слоистые структуры	$P_y'' P_{2t}''$	P^* (черный аморфный), P (черный ромбический)	—	CaP_3 , SrP_3 , CdP_4 , MgP_4 , CuP_2 , AgP_2 , MP_5 ($M=La$, Ce , Nd , Sm , Gd)	—	—	P_4O^* , ромбическая P_2O_5 , ромбическая P_2O_6
Сшитые структуры	—	—	—	—	—	—	—
Сшитые островные структуры	—	—	—	—	—	—	—
Сшитые цепи	$P_m'' P_{m-r-2s}''$	P (красный кристаллический)	—	$LiP_5 TiP_6$	—	—	—
Сшитые слои	$P_{n+2r+3s}'''$	—	—	—	—	—	—

О б о з н а ч е н и я: l , m , n — количество одно-, двух и трехсвязанных атомов фосфора в каркасе, соответственно; t — количество кластеров и (или) циклов, соединенных в базисную группировку; p и q — количество связей $P-P$ и общих ребер, необходимых для построения базисной группировки; k — количество атомов в общей стороне сконденсированных кластеров или циклов; r и s — число мостиковых связей $\begin{array}{c} \diagup \\ P-P-P \\ \diagdown \end{array}$ и $\begin{array}{c} \diagup \\ P-P \\ \diagdown \end{array}$ в шитых каркасах; i — индексы циклов и кластеров; j — индексы общих сторон или ребер; $\alpha = \sum_{i=1}^t m_i - \sum_{j=1}^q k_j - 2(p+q)$; $\beta = \sum_{i=1}^t n_i + 2(p+q)$; $\gamma = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^t m_i - 3t$.

на расстоянии 2,17—2,30 Å, примерно равном удвоенному ковалентному радиусу фосфора. Уменьшение этого расстояния свидетельствует о некоторой кратности связи. Однако такие укороченные связи для фосфора нехарактерны, и в данной работе каркасы с этими связями вообще не рассматриваются*. Величины валентных углов трехвалентного фосфора обычно являются промежуточными между значениями 90° и $109^\circ 29'$, соответствующими p^3 - и sp^3 -состояниям; в группе P_3 валентный угол равен 60° («изогнутые» связи).

2. Каркас полифосфорного соединения может включать в себя атомы фосфора, соединенные одинарной связью с одним, двумя или тремя соседними атомами фосфора. Такие атомы далее мы будем называть одиночными ($\begin{array}{c} \diagup \\ P-P \\ \diagdown \end{array}$), двух- ($\begin{array}{c} | \\ P-P-P \\ | \end{array}$) и трехсвязанными ($\begin{array}{c} \diagup \\ P-P-P \\ | \\ P \end{array}$).

Если количество этих атомов обозначить соответственно через i , m , n , то каркас, состоящий из x атомов фосфора и имеющий y свободных связей, описывается формулой: $P_x^y = (P_l' P_m'' P_n''')^{(2l+m)}$.

3. Основными структурными элементами фосфорных каркасов являются простые цепи конечной или бесконечной длины и циклы, включающие 3—6 или большее количество атомов. Если в качестве меры устойчивости этих структурных элементов принять частоту их реализации в раз-

* В структуре полифосфидов K_4P_6 и Pb_4P_6 присутствуют плоские шестичленные циклы P_6^{4-} с расстоянием между атомами фосфора 2,15 Å, что свидетельствует о наличии нелокализованной π-связи между атомами фосфора¹¹.

личных соединениях фосфора, то циклы должны быть устойчивее, чем цепи с тем же числом атомов, а среди циклов наиболее устойчивыми должны быть пяти- и шестичленные^{1, 9, 10, 12, 13}.

4. Простые цепи и циклы могут играть роль самостоятельных фосфорных каркасов в полифосфорных соединениях или конденсироваться в более сложные каркасы конечных или бесконечных размеров.

5. Фосфорные каркасы бесконечных размеров могут быть построены регулярной или нерегулярной конденсацией структурных элементов. В первом случае образуются каркасы, входящие в кристаллические соединения фосфора или в кристаллические аллотропные модификации элементного фосфора. Во втором случае образуются каркасы стеклообразных или аморфных фосфорсодержащих фаз.

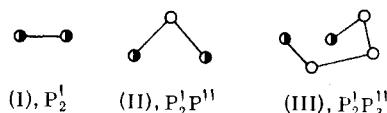
Структурная классификация фосфорных каркасов в различных полифосфорных соединениях приведена в таблице. Структуры фосфорных каркасов, приведенные в тексте, изображены в виде граф-схем. Для удобства сопоставления различных слоистых или циклических структур в некоторых схемах расстояния между соседними не связанными друг с другом атомами фосфора изображены такими же, как и между ковалентно связанными атомами фосфора. Темными, светлыми и наполовину зачерненными точками на схемах показаны соответственно трех-, двух- и односвязанные атомы фосфора. При анализе строения фосфорных каркасов бесконечных размеров мы ограничимся рассмотрением только регулярных структур. Описание таких структур проведено с помощью произвольно выбранных базисных группировок, повторяя которые трансляцией или поворотом на 180° можно построить всю структуру; базисные группировки на граф-схемах оконтурены штриховой линией.

Ниже рассмотрены особенности строения фосфорных каркасов каждого типа.

II. ОСТРОВНЫЕ СТРУКТУРЫ

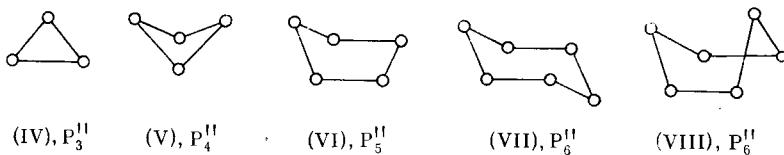
К островным структурам будем относить фосфорные каркасы конечных размеров: простые цепи, циклы, кластеры, а также каркасы, образованные конденсацией этих простейших элементов.

Простые цепи. Последовательное соединение атомов фосфора может привести к образованию неразветвленных $P_2'P_m''$ или развитвленных $P_{n+2}'P_m''P_n'''$ цепей. Простые цепи описываются гомологической формулой $P_x^{(x+2)}$. Ей удовлетворяют некоторые фосфаны^{14, 15} и органические производные ди-, три- и тетрафосфанов⁹ (см. § 912) и^{12, 13}. Каркасы из двух атомов фосфора (структуре (I)) присутствуют в некоторых сульфидах фосфора (см. § 1, стр. 294), в тетрафосфортритиодиодиде¹⁶, в ряде моно- и дифосфидов (см. § 10, стр. 17, 18, 62) и в некоторых фосфорных кислотах (см. § 9, стр. 597). Цепи P_3^5 и P_5^7 найдены в дифосфиде лантана¹⁹ ((II), (III)).

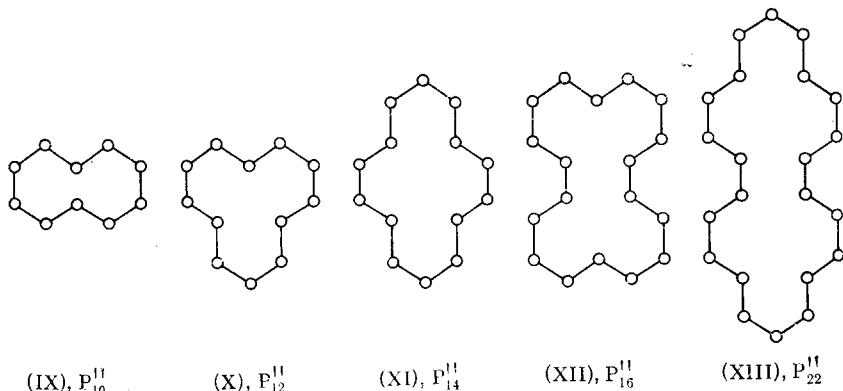


Циклы. Состоящие только из двухсвязанных атомов фосфора циклы описываются формулой $P_m^n = P_x^x$ (структуры (IV)–(VII)). В соответствии со стереохимией фосфора, при $m > 3$ циклы являются изогнутыми. Аналогия между фосфорными и неароматическими углеродными циклами позволяет предположить, что шестичленный фосфорный цикл может существовать в формах «кресла» и «ванны» (структуры (VII) и (VIII)),

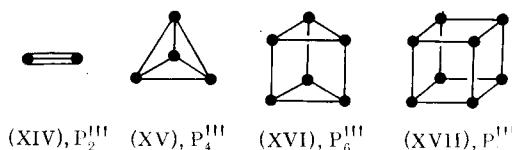
причем первый вариант энергетически предпочтительнее (см.¹⁰, стр. 383).



Пяти- и шестичленные циклы являются основными структурными элементами наиболее стабильных кластеров. Отметим, что в ряде полифосфидов найдены циклические цепи и слои, образованные конденсацией шестичленных циклов либо производных от них циклов, состоящих из четного числа атомов фосфора (структуры (IX)–(XIII)). Циклы с $m=4$ – 6 реализуются в фосфорорганических соединениях⁸, стр. 913 и¹⁰, стр. 383) и, видимо, в фосфанах состава P_xH_x ($x=3$ – 6) *¹⁵.

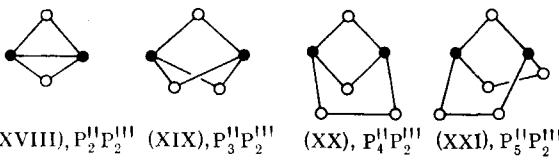


Кластеры. Кластерные структуры являются выпуклыми многогранниками, в вершинах которых находятся трехсвязанные атомы, а грани образованы циклами из 3–6 атомов фосфора. Количество граней в кластере определяется количеством трехсвязанных атомов фосфора n и равно $1/2 n+2$. Следовательно, кластерные структуры можно построить из каркасов P_n''' , где n четное, состоящих из четного количества трехсвязанных атомов фосфора (структуры (XIV)–(XVII)), разрывая связи между атомами P''' и присоединяя в месте разрыва атомы двухсвязанного фосфора. Каждый из исходных каркасов является родоначальником отдельного гомологического ряда.



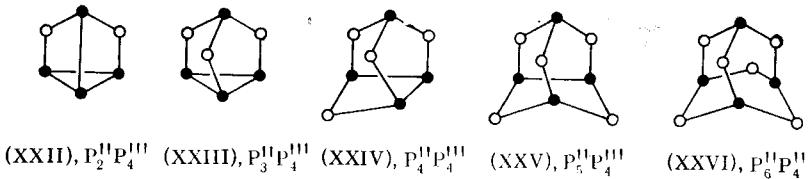
Гомологический ряд, произведенный от каркаса P_2''' (XIV), описывается формулой: $P_m''P_2''' = P_x^{x-2}$ ((XVIII)–(XXI)). Этой формуле удовлетворяют фосфаны состава P_xH_{x-2} ($x=4$ – 8 , 10)¹⁴.

* Менее вероятно предположение²⁰ о цепочечном строении фосфанов состава P_xH_x . Исходя из этого предположения, фосфан P_3H_3 должен иметь строение $H_2P—P=PH$, цепи с большим количеством атомов фосфора должны описываться формулой $P_2'P_m''P_2''$.



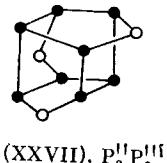
В полифосфидах и фосфорорганических соединениях кластеры этого ряда в свободном виде не найдены, но кластер $P_5'''P_2'''$ («ванна», поднятые концы которой связаны седьмым атомом фосфора) (XXI) является основным структурным элементом в решетке кристаллического красного фосфора²¹ и целого ряда полифосфидов^{5, 22, 23}.

Кластеры на основе тетраэдрической молекулы P_4''' (XV) описываются формулой $P_m''P_4''' = P_x^{x-4}$ (структуры (XXII)–(XXVI)).



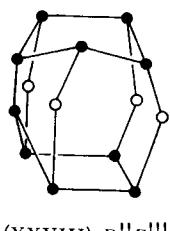
Этой формуле удовлетворяют фосфаны P_6H_2 , P_8H_4 , P_9H_5 , P_7H_3 . Кластер P_7^{3-} (XXIII) найден в полифосфидах Ba_3P_{14} и Sr_3P_{14} . Отметим изоструктурность этих кластеров с молекулами сульфидов и окислов фосфора.

Аналогично можно построить гомологические ряды кластеров P_x^{x-6} и P_x^{x-8} на основе тригональной призмы P_6''' (XVI) и куба P_8''' (XVII). Формулам этих рядов удовлетворяют фосфаны P_9H_3 , $P_{10}H_4$, $P_{10}H_2$, $P_{11}H_3$, $P_{12}H_4$ ¹⁴. Представитель гомологического ряда на основе куба присутствует в решетке полифосфida Na_3P_{11} ²⁴ (XXVII) и, вероятно, в соединении $[(CH_3)Si]_5P_{13}$ ²⁵.



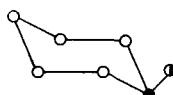
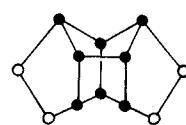
(XXVII), $P_3^{II}P_8^{III}$

Можно представить себе кластеры, состоящие из большего, чем восемь, количества трехсвязанных атомов фосфора, которые дают гомологические ряды P_x^{x-10} , P_x^{x-12} и т. д. Например, кластер P_{14}^4 в соединении $[(CH_3)Si]_4P_{14}$ ²⁵ может быть получен из кластера P_{10}''' , представляющего собой пентагональную призму. Построенный таким образом кластер должен иметь вид (XXVIII).



(XXVIII), $P_4^{II}P_{10}^{III}$

Конденсированные структуры. В исследованных структурах не обнаружены циклы, содержащие более семи атомов фосфора. В работах^{14, 15} сообщается о фосфанах P_8H_8 и P_9H_9 . Они могут быть построены из 8- или 9-ти членных циклов, но формуле P_x^x удовлетворяют также фосфорные структуры (XXIX) состава $P_n'P_m''P_n'''$, образующиеся путем присоединения к циклам односвязанных атомов фосфора.

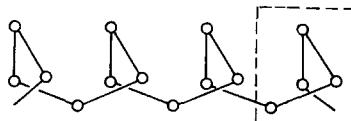
(XXIX), $P_5'P_5''P_5'''$ (XXX), $P_8'P_8''P_8'''$

Примером конденсированной островной структуры является и кластер P_{12}^4 (XXX), получающийся из двух кластеров (XXI) при соединении их общим ребром и связью Р—Р. Этот кластер является структурным элементом фосфорных каркасов в кристаллической решетке красного фосфора²¹ и ряда полифосфидов^{5, 22, 23}.

III. ЦЕПОЧЕЧНЫЕ СТРУКТУРЫ

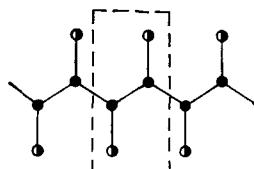
Цепочечные структуры образуются при соединении одиночных атомов фосфора (простые цепи), циклов (циклические цепи) и кластеров (кластерные цепи) в цепи бесконечной длины. Упорядоченные цепи обнаружены в кристаллических решетках ряда полифосфидов⁵ и в структуре кристаллического красного фосфора²¹.

Простые цепи. Последовательное соединение атомов фосфора может привести к образованию зигзагообразных или геликоидальных цепочек, описываемых формулой P_x^x (см.⁵ и¹⁰, стр. 40). Зигзагообразные цепи (XXXI) присутствуют в кристаллических решетках дифосфидов титана,

(XXXI), P_2^{II} (XXXII), P_4^{II}

гафния, циркония и палладия (см.¹⁰, стр. 40), геликоидальные цепи (XXXII) — в решетках LiP ²⁶, NaP ²⁶, $\alpha\text{-CdP}_2$ ²⁷, тетрагональной и моноклинной модификаций ZnP_2 ^{28, 29}.

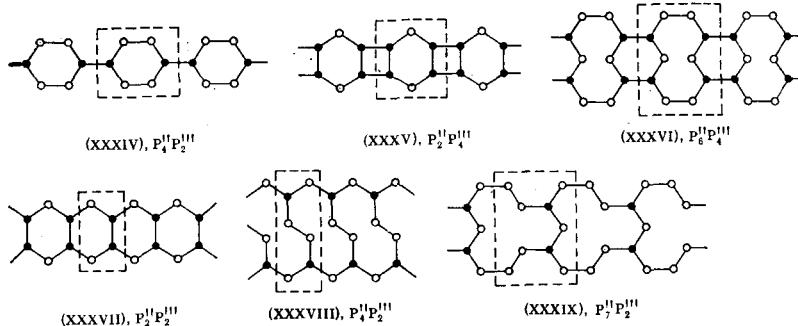
Можно предположить образование разветвленных фосфорных цепей с общей формулой $P_n'P_m''P_n'''=P_4^4$ пример с $m=0$, $n=1$ — структура (XXXIII).

(XXXIII), $P_2^I P_2^{III}$

Полициклические цепи. При упорядоченном или неупорядоченном соединении одинаковых или разных циклов могут образовываться поли-

циклические цепи. Такие цепи являются либо самостоятельными структурными элементами, либо входят в более сложные фосфорные структуры.

Образуя цепи, циклы могут соединяться одной (XXXIV) или двумя связями (XXXV), (XXXVI), либо общей стороной (XXXVII) — (XXXIX).



При образовании каждой связи между циклами два двухсвязанных атома фосфора становятся трехсвязанными. Для образования общей стороны у двух циклов необходимо удалить k атомов фосфора; тогда общая сторона будет состоять из двух трехсвязанных и $k-2$ двухсвязанных атомов фосфора. В общем случае базисная группировка такой бесконечной упорядоченной цепи, образуемая t циклами, описывается формулой

$$P_x^{x-2(p+q)}, \quad \text{где } x = \sum_{i=1}^t m_i - \sum_{j=1}^q k_j, \quad m_i \text{ — число атомов P в каждом}$$

исходном цикле; p — число новых связей $P-P$, образуемых при соединении циклов друг с другом; q — число общих сторон, каждая из которых содержит k_j атомов фосфора.

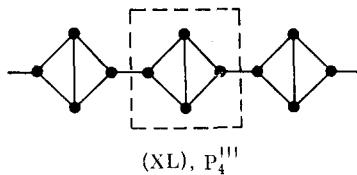
Наиболее типичными должны быть простейшие случаи, когда цепь построена из одинаковых циклов, одинаковым образом соединенных между собой. В этом случае $i=1$, и для односвязанных циклов ($p=1$, $q=0$) получаем гомологическую формулу P_x^{x-2} , $x=m$; для двухсвязанных циклов ($p=2$, $q=0$) — формулу P_x^{x-4} , $x=m$; для циклов, связанных общей стороной ($p=0$, $q=1$) — формулу P_x^{x-2} , $x=m-k$. Бесконечные цепи, построенные из односвязанных шестичленных циклов в форме «кресла» (XXXIV) являются структурными элементами кристаллической решетки BaP_3 ³⁰. Полициклические цепи (XXXVII) являются составной частью фосфорной структуры полифосфида лития LiP_5 ³¹.

Кластерные цепи. Кластеры, как и циклы, могут соединяться в цепи одной или двумя связями $P-P$, либо путем образования общих ребер. Соединение кластеров тремя связями $P-P$ или за счет образования общей грани маловероятно из-за стерических затруднений. Возможно также соединение кластеров с образованием и связи $P-P$, и общего ребра (XXX). Базисная группировка бесконечной упорядоченной кластерной цепи, состоящая из t кластеров состава $P_{m_i}^{''}P_{n_i}^{'''}$, соединенных p связями $P-P$ и образующих q общих сторон, описывается формулой P_x^y , где

$$x = \sum_i (m_i + n_i) - \sum_{j=1}^q k_j, \quad y = \sum_i m_i - 2(p + q) - \sum_{j=1}^q k_j.$$

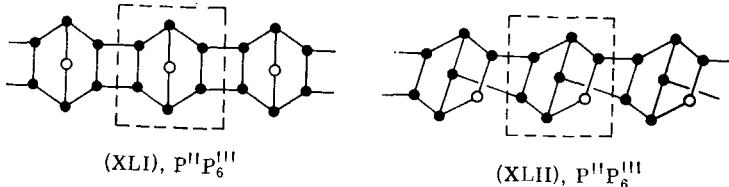
Чтобы кластеры могли соединяться в цепи, они должны иметь в своем составе минимум два двухсвязанных атома фосфора (см. (XVIII) —

(XXVIII)). Базисная группировка цепи, состоящей из одинаковых кластеров вида $P_m''P_n'''$, соединенных друг с другом одной связью $P-P$, описывается формулой $P_{m+n}^{m-2} = P_x^{x-n-2}$. Такую цепь (XL), получаемую соединением односвязанных кластеров (XVIII), можно видеть в структуре аморфного красного фосфора, предложенной в³².



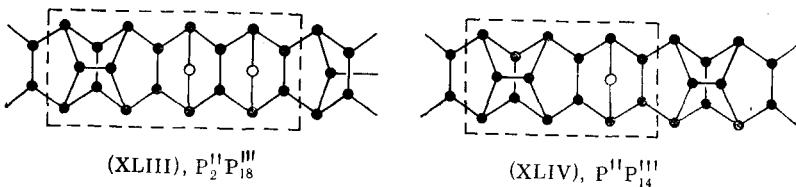
Кластеры, соединяющиеся двумя связями, должны иметь не менее четырех двухсвязанных атомов фосфора. Это могут быть кластеры (XX), (XXI), (XXII), (XXX). Формула базисной группировки цепи, состоящей из одинаковых кластеров, имеет вид: $P_{m+n}^{m-4} = P_x^{x-n-4}$.

Структуры (XLII), (XLII) — это цепочки, образуемые кластером $P_5''P_2'''$ (XXI).



Такие цепи имеются в кристаллических решетках полифосфидов RbP_7 (XLII) и LiP_7 , NaP_7 , (XLII)^{5, 31}.

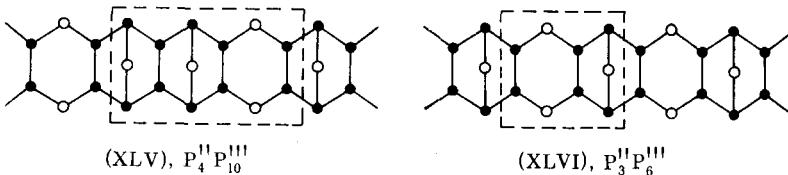
Кластеры, соединяющиеся с образованием общих сторон, должны иметь по крайней мере два ребра, содержащие не менее двух атомов P'' . Такому условию удовлетворяют только кластеры (XXI) и (XXX). Видно, что эти кластеры и являются наиболее удобными структурными элементами кластерных цепей. На их основе построена структура кристаллического красного фосфора (XLIII)²¹ и ряда полифосфидов, например KP_{15} ³³ (XLIV).



Если цепь образуется из t кластеров вида (XXI) путем их соединения с образованием p новых связей $P-P$ и q общих сторон, формула базисной группировки будет $P_{7t-2p-4q}^{5t-2p-4q} = P_x^{x-2(p+t+q)}$ (например, в структуре KP_{15} имеем $t=3$, $p=1$, $q=3$).

Смешанные цепи. Бесконечные цепи могут образовываться при соединении кластеров и циклов. Наиболее вероятно образование смешанной цепи из циклов P_6^6 (VII), (VIII) и кластеров P_7^5 (XXI) и P_{12}^4 (XXX), соединенных общими сторонами. Базисная группировка, состоящая из w циклов P_6^6 , t кластеров P_7^5 и u кластеров P_{12}^4 , описывается формулой P_x^y , где $x=5t+10u+4w$, $y=t+2w$.

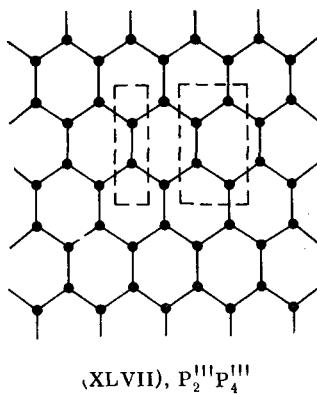
Смешанные цепи обнаружены в кристаллической решетке полифосфидов $M'M''P_{14}$ ($M' = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$; $M'' = \text{Pb}, \text{Sn}$)^{23, 22}, для которой $t=2$, $u=0$, $w=1$, и являются элементом структуры полифосфита TiP_5 ³⁴ ($t=1$, $u=0$, $w=1$) (см. (XLV), (XLVI)).



IV. СЛОИСТЫЕ СТРУКТУРЫ

Регулярные слоистые структуры можно построить соединяя полициклические цепи связями $\text{P}-\text{P}$ или образуя общие стороны. В кристаллической решетке черного фосфора и ряда полифосфидов обнаружены слоистые структуры на основе циклов (VII), (IX)–(XIII)^{5, 35}. Образование слоистых структур из кластерных цепей маловероятно по стерическим соображениям.

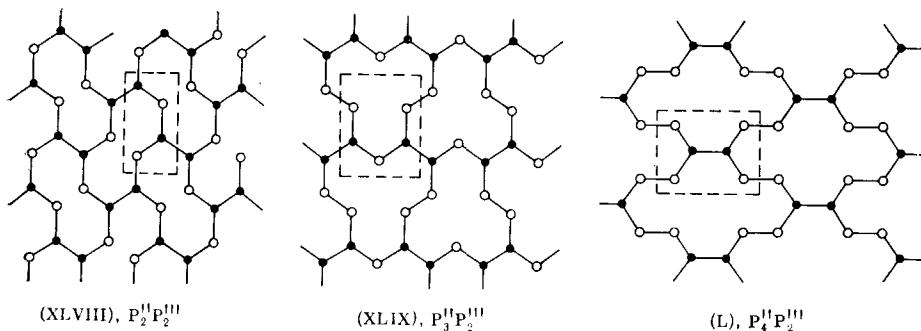
Пусть слой образуется из одинаковых цепей, базисная группировка которых описывается формулой $\text{P}_m^{\text{II}} \text{P}_n^{\text{III}}$. Если при образовании слоя две базисные группировки соединяются p связями $\text{P}-\text{P}$ и образуют k общих атомов, из которых j атомов являются трехсвязанными, формула базисной группировки слоя имеет вид P_x^y , где $x=m+n-k$, $y=m-2p-j$.



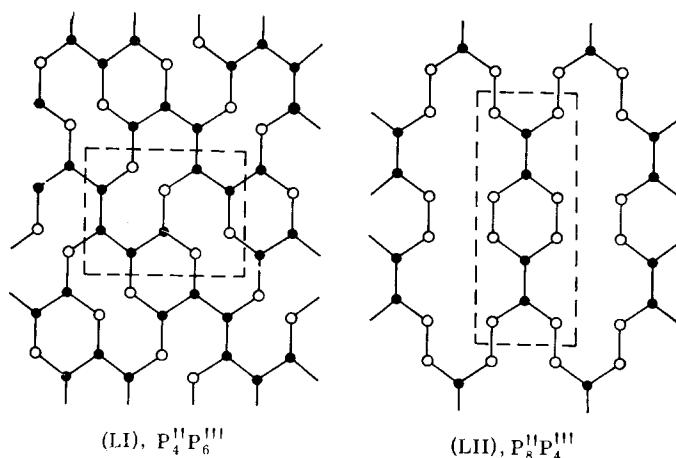
Например, структура слоя черного фосфора (XLVII) может быть представлена, как результат соединения цепей (XXXVII) связями $\text{P}-\text{P}$ (для этого случая $m=2$, $n=2$, $p=1$, $k=j=0$) или путем образования общих сторон ($m=2$, $n=2$, $p=0$, $k=j=2$). Эту же структуру можно составить из цепей (XXXIV), соединяя их связями $\text{P}-\text{P}$ ($m=4$, $n=2$, $p=2$, $k=j=0$) или общими сторонами ($m=4$, $n=2$, $k=j=4$).

Проще описывать слоистые структуры как результат соединения циклов одного, двух или более видов. Легко видеть, что если слой образуется из одинаковых циклов P_m^{II} , базисная группировка слоя состоит из $1/2(m-2)$ атомов фосфора, из которых два являются трехсвязанными, т. е. формула базисной группировки имеет вид P_x^{x-2} , $x=1/2(m-2)$. Такие слои могут быть составлены лишь из циклов с четным количеством ато-

мов фосфора (структура черного фосфора (XLVII), и полифосфидов CuP_2 , AgP_2 , CdP_4 ³⁶, MgP_4 ^{37, 38} (XLVIII), LnP_5 ^{39, 40} (XLIX), CaP_3 ⁴¹ (L).



Если слой состоит из t циклов вида $\text{P}_{m_i}^{''}$, базисная группировка слоя содержит $x = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^t (m_i - 2) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^t m_i - t$ атомов фосфора, из которых $2t$ атомов являются трехсвязанными. Формула базисной группировки — P_x^{x-2t} . Примеры слоев, образованных конденсацией нескольких циклов — это (LI) ($m_1=10$, $m_2=10$, $m_3=6$) и (LII) ($m_1=22$, $m_2=6$); последняя структура реализуется в кристаллической решетке полифосфida SrP_3 ⁴⁰.

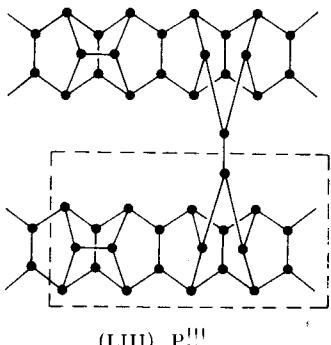
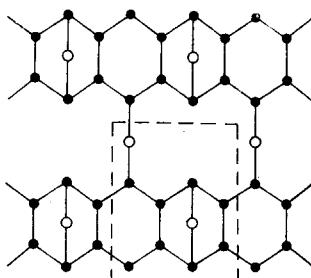


V. СШИТЫЕ СТРУКТУРЫ

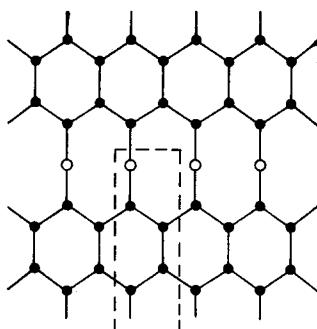
Соединение элементарных фосфорных каркасов в более сложные образования может происходить не только путем соединения, но путем сшивки их мостиковыми двух- или трехсвязанными атомами фосфора. Сшитые фосфорные структуры найдены в кристаллических решетках красного фосфора²¹ и некоторых полифосфидов^{5, 31, 34}.

Можно предположить следующие варианты сшитых структур: цепи, слои и каркасные структуры, полученные сшивкой циклов или кластеров; слои и каркасные структуры, образованные из сшитых цепей; каркасные структуры из сшитых слоев. Однако в исследованных к настоящему времени кристаллах найдены лишь слоистые и каркасные структуры, полученные сшивкой цепей.

Сшитые цепи (XLVI) образуют фосфорные слои в кристаллической решетке TiP_5^{31} (LIII). В структуре кристаллического красного фосфора цепи (XLIII) соединяются мостиками из пары атомов P''' (см. (LIV)) с образованием двойного слоя.

(LIII), P_{21}''' (LIV), P_2'' , P_8'''

Сшивка цепей приводит к образованию каркасных структур из атомов фосфора в кристаллических решетках LiP_5^{31} и LaP_7^{42} . Проекция первой из них на плоскость, в которой лежат параллельные цепи, имеет вид (LV)

(LV), $\text{P}_4''\text{P}_4'''$

Образование каркаса в этих структурах обусловлено тем, что мостиковые атомы фосфора соединяют цепи, расположенные в разных плоскостях.

При сшивке мостиковыми двухсвязанными атомами фосфора $\begin{array}{c} > \text{P} - \text{P} - \text{P} < \\ | \quad | \quad | \end{array}$ на каждую сшитую связь два двухсвязанных атома фосфора становятся трехсвязанными и добавляется еще один двухсвязанный атом. Поэтому если базисная группировка, которая до сшивки описывалась формулой $\text{P}_m''\text{P}_n'''$, соединяется с другой такой же группировкой r мостиковыми связями, то формула базисной группировки в сшитой структуре имеет вид $\text{P}_{m-r}''\text{P}_{n+2r}''' = \text{P}_x^y$, где $x = m + n + r$, $y = m - r$. Например, при сшивке цепей (XXXVII) вида $\text{P}_2''\text{P}_2'''$ мостиковыми связями (одна связь на базисную группировку) имеем: $m = 2$, $n = 2$, $r = 1$, т. е. формула базисной группировки сшитой структуры $\text{P}''\text{P}_4''' = \text{P}_5^1$ (LV).

При сшивке трехсвязанными атомами $\begin{array}{c} > \text{P} - \text{P} < \\ | \quad | \end{array}$ каждый мостиковый атом соединяется с двумя двухсвязанными атомами, превращая их в трехсвязанные. Поэтому формула базисной группировки после сшивки

имеет вид $P_{m-2s}''P_{n+3s}'''$, где s — количество мостиковых связей. Например, при сшивке цепей P_{20}^1 (XLIII) получаем сшитую структуру (LIV) с базисной группировкой P_{21}''' .

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используя описанные выше приемы, можно построить очень большое количество фосфорных каркасов, в том числе и не рассмотренных в настоящей статье. Поэтому становится возможным предсказывать строение каркасов в полифосфорных соединениях известного состава. В качестве примера в приложении приводится вывод различных способов построения фосфорных каркасов состава P_2^1 и из них выбираются наиболее вероятные, с нашей точки зрения. Такие фосфорные каркасы должны присутствовать в гидриде фосфора $(P_2H)_x$ и в полифосфах с общей формулой MP_{2n} (n — валентность металла).

Так как одна и та же формула отвечает целому ряду структур, то для однозначного выбора необходима дополнительная информация о свойствах соединения⁶. Приведем пример. В⁹ сообщалось о получении твердого гидрида фосфора состава $(PH)_x$. Так как это соединение устойчиво по отношению к кислотам и щелочам и разлагается в вакууме лишь при 400°C , логично предположение о полимерном строении этого соединения. Формуле P_1^1 удовлетворяют только простые цепи и циклы, поэтому можно утверждать, что гидрид фосфора $(PH)_x$ имеет в своем составе либо бесконечные разветвленные или неразветвленные фосфорные цепи, либо структуры из сцепленных друг с другом циклов, образованных большим количеством атомов фосфора, подобно тому как это имеет место в катенанах⁴³; первое предположение кажется более вероятным.

Для бинарных соединений фосфора с электроположительными элементами или радикалами следует ожидать большого распространения сравнительно простых каркасов, состоящих из небольшого количества структурных элементов. Для полифосфорных соединений с несколькими различными элементами или радикалами, особенно если они характеризуются разной валентностью, каркасы должны иметь более сложное строение.

Способность фосфора образовывать различные фосфорные структуры, отвечающие одной и той же формуле базисной группировки, отражает своеобразную изомерию фосфорных каркасов. Исходя из этого свойства, можно предположить возможность полиморфизма многих полифосфорных соединений, причем полиморфизм может быть вызван только изменением упаковки атомов в элементарной ячейке без изменения строения фосфорного каркаса (тетрагональная²⁸ и моноклиническая²⁹ модификации ZnP_2), либо может оказаться следствием изменения каркаса (элементарный фосфор, кубическая (см.¹⁰, стр. 429) и моноклиническая⁴⁴ модификации NiP_2).

В настоящей работе мы ограничились рассмотрением регулярных цепочечных, слоистых и объемных структур, которые обычно присутствуют в кристаллических фазах. Если предположить статистическое распределение исходных элементов в бесконечных фосфорных структурах, можно исследовать возможные варианты строения аморфных и стеклообразных фаз, которыми так богата химия фосфора.

Описанные принципы конструирования фосфорных каркасов применены, как это было показано выше, и к построению нейтральных фосфорных структур, состоящих только из трехсвязанных атомов фосфора. Это дает возможность построить вероятные конфигурации не исследо-

ванных еще полиморфных модификаций элементарного фосфора, о которых упоминается в ряде работ^{9, 10}.

Основываясь на многообразии строения фосфорных каркасов, можно предположить существование очень большого количества разнообразных полифосфорных соединений, так как опыт развития химии указывает на высокую степень достоверности предсказания строения соединений на основе классической теории валентности¹⁵. По способности образовывать полиатомные соединения фосфор уступает лишь углероду и, возможно, бору¹⁶. В самом деле, если в качестве критерия способности к образованию полиатомных соединений принять энергию связи элемент — элемент и число ковалентных связей, то среди элементов с числом связей больше двух углерод, бор и фосфор образуют наиболее прочные связи. Меньшее количество полифосфорных соединений по сравнению с соединениями углерода обусловлено как трехвалентностью фосфора (в отличие от четырехвалентного углерода), так и меньшей энергией ковалентной связи Р—Р (53 ккал/моль) по сравнению с энергией алифатической связи С—С (83 ккал/моль)¹⁷. Меньшая электроотрицательность фосфора, наличие неподеленной электронной пары и вакантных 3d-орбиталей у трехкоординированного атома фосфора приводит к большей реакционной способности полифосфорных соединений по сравнению с аналогичными соединениями углерода, что создает определенные трудности при работе.

В органической химии распространены гомологические ряды, а для химии полифосфорных соединений — гомологические матрицы, представляющие собой семейства гомологических рядов. Может оказаться, что некоторые из гомологических рядов будут представлены небольшим числом членов или даже одним членом; однако могут встретиться и каркасы со сходным строением, принадлежащие к разным гомологическим рядам, но описываемые общей формулой гомологической матрицы.

Отмечаемое чрезвычайное разнообразие структур полимерных молекул фосфора по сравнению с углеродом связано с разным строением этих элементов.

Для насыщенных соединений углерода характерны жесткие тетраэдрические sp^3 -связи с большой энергией деформации и валентные углы, мало отличающиеся от тетраэдрических. Пирамидальные p^3 -связи фосфора, напротив, легко деформируются*, что и приводит к такому разнообразию реально существующих фосфорных каркасов. Трехвалентность атома фосфора обуславливает относительно большую распространность кластеров и кластерных структур, чем у углерода. Так, уже отмечалась роль кластера (XXI) в построении фосфорных цепей. Устойчивость такого кластера обусловлена тем, что валентный угол связи Р—Р—Р равен $\sim 100^\circ$. Для углерода, обладающего большим валентным углом, образование подобного кластера связано с появлением напряженных связей и поэтому соединения углерода с таким кластером хотя и существуют, но не являются типичными⁸.

Проведенный анализ строения фосфорных каркасов в различных полифосфорных соединениях показал, как и можно было ожидать, существование гомологических рядов и гомологических матриц, для описания которых достаточно небольшого количества основных правил, в некоторых случаях отличающихся от правил органической химии. Это

* В структуре кристаллического красного фосфора валентные углы между связями изменяются от $84,5$ до $115,9^\circ$, а расстояние между связанными атомами фосфора — от $2,178$ до $2,299 \text{ \AA}$ ²², хотя средние значения валентного угла (101°) и расстояния Р—Р ($2,22 \text{ \AA}$) близки к оптимальным, наблюдающимся в структуре наиболее стабильной модификации — черного фосфора²⁷.

еще раз подчеркивает своеобразие химии фосфора и целесообразность выделения ее в особую химическую дисциплину, со своими правилами описания соединений и реакций с их участием и с особым подходом к вопросам целенаправленного синтеза таких соединений*.

VII. ПРИЛОЖЕНИЕ (ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУР ФОСФОРНЫХ КАРКАСОВ P_2^t)

Фосфорный каркас P_2^t описывается формулой $P_l'P_m''P_n'''$, в которой $m=n=3l$. Наиболее типичные каркасы не содержат односвязанных атомов фосфора ($l=0$) и отвечают условию $m=n$. Ограничимся рассмотрением островных, цепочечных и слоистых структур, образованных такими каркасами.

Островные структуры. Формуле P_2^t удовлетворяют только кластеры $P_2''P_2'''$ (XVIII), $P_4''P_4'''$ (XXIV), $P_6''P_6'''$ и т. д., а также конденсированные структуры, для которых $m=n$. Так как $m = \sum_{i=1}^t m_i - \sum_{j=1}^q k_j - 2(p+q)$, а $n = \sum_{i=1}^t n_i + 2(p+q)$, то связь между параметрами, характеризующими такие структуры, определяется уравнением $\sum_{i=1}^t (m_i - n_i) - \sum_{j=1}^q k_j = 4(p+q)$.

Например, если конденсированный кластер образуется из двух одинаковых кластеров, соединенных одной связью Р—Р, имеем $t=2$, $k=0$, $p=1$, $q=0$, и $m_1=n_1=2$. Следовательно, в островную структуру описанным способом могут соединяться кластеры $P_4''P_2'''$, $P_6''P_4'''$ и т. д.

Наиболее вероятна реализация следующих островных структур: кластера $P_4''P_4'''$, все стороны которого состоят из пятичленных циклов, либо кластера (XXIV), стороны которого состоят из двух пятичленных циклов, одного шестичленного и одного четырехчленного.

Из конденсированных структур наиболее вероятно образование кластера $P_6''P_6'''$, получающегося при соединении двух кластеров $P_6''P_2'''$ (XXI) с образованием общей стороны из двух атомов.

Цепочечные структуры. Формуле P_2^t могут удовлетворять полициклические, кластерные или смешанные цепи. Условие $m=n$ для полициклических цепей можно записать следующим образом: $\sum_{i=1}^t m_i - \sum_{j=1}^q k_j = 4(p+q)$.

Для цепей из одинаковых циклов ($t=1$) эта формула примет вид: $m_1-k_1=4(p+q)$. Следовательно, однократно связанная цепь ($p=1$, $q=0$, $k=0$) состоит из четырехчленных циклов; двукратно связанная цепь ($p=2$, $q=0$, $k=0$) — из восьмичленных циклов; цепь, полученная соединением циклов, состоящих из m_1 атомов фосфора, с образованием общей стороны из k_1 атомов ($p=0$, $q=0$), описывается формулой $m_1=k_1+4$. Если $k_1=2$, $m_1=6$, получаем цепь (XXXVII). Цепи с $k_1 > 2$ маловероятны по стерическим соображениям.

Кластерные и смешанные цепи P_2^t описываются уравнением:

* См. также недавно вышедший обзор H. G. Schnering, (в кн. *Homoatomic Rings, Chain, Macromolecules of Main-Group Elementes*, Elsev., Amsterdam, 1977), в котором приведены новые структурные данные, не вошедшие в данный обзор.

$\sum_{i=1}^t (m_i - n_i) - \sum_{j=1}^q k_j = 4(p + q)$. Анализ показывает, что образование таких цепей с простой структурой невозможно.

Слоистые структуры. Для слоев, базисная группировка которых состоит из t циклов, условие $m=n$ принимает вид: $m_1 - k_1 = 4(p+q)$. Поэтому слой образованный конденсацией одинаковых циклов, должен включать в себя циклы P_{10}'' (XLVIII). Слой полученный конденсацией циклов двух сортов P''_{m_1} и P''_{m_2} , должен удовлетворять условию $m_1 + m_2 = 20$, т. е. может быть образован только при $m_1 = 6$ (VII) и $m_2 = 14$ (XI).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ван Везер, Фосфор и его соединения, ИЛ, М., 1952.
2. H. Krebs, J. Pakulla, G. Zurn, Z. anorg. allgem. Chem., 278, 284 (1955).
3. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, Современная неорганическая химия, «Мир», М., 1969.
4. А. Н. Несмиянов, Успехи химии, 28, 1185 (1959).
5. H. Schnering, Nachr. Chem. Techn., 21, 440 (1973).
6. В. И. Косяков, И. Г. Васильева, в сб. Полупроводниковые материалы и их применение, Воронеж, 1977, стр. 143.
7. В. И. Косяков, И. Г. Васильева, в сб. Получение фосфидов и их свойства, «Наукова думка», Киев, 1977, стр. 17.
8. В. М. Потапов, Стереохимия, «Химия», М., 1976.
9. J. Mellor, Supplement to Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, v. 8, Suppl. III, Phosphorus, London, 1971.
10. D. E. C. Corbridge, The Structural Chemistry of Phosphorus, London — N. Y., 1974.
11. W. Schmettow, A. Lipka, H. Schnering, Angew. Chem., 13, 345 (1974).
12. M. Baudler, D. Koch, E. Tolls, K. Diedrich, B. Kloth, Z. anorg. allgem. Chem., 420, 146 (1976).
13. M. Baudler, D. Koch, Там же, 425, 227 (1976).
14. M. Baudler, Naturwissenschaften, 53, 106 (1966).
15. H. Ständeke, Beiträge zur Darstellung und Analyse von höheren Phosphanen, Inaug. Diss., Köln, 1967.
16. M. Baudler, H. Mozaffar-Zanganch, Z. anorg. allgem. Chem., 423, 193 (1976).
17. Г. В. Самсонов, Л. Л. Верейкина, Фосфиды, Изд. АН УкрССР, Киев, 1961.
18. B. Aronsson, T. Lundstrom, S. Rundqvist, Borides, Silicides, Phosphides, London — N. Y., 1965.
19. H. Schnering, W. Wichelhaus, D. Schulze, Z. anorg. allgem. Chem., 412, 103 (1975).
20. А. П. Томилов, И. М. Осадченко, ЖВХО им. Менделеева, 17, 691 (1972).
21. H. Thurn, H. Krebs, Acta Cryst., B25, 125 (1969).
22. H. Krebs, T. Ludwig, Z. anorg. allgem. Chem., 294, 257 (1958).
23. K. Pachali, W. Ott, H. Thurn, Acta Cryst., A31, Suppl. 3, 69 (1976).
24. W. Wichelhaus, H. Schnering, Naturwissenschaften, 60, 104 (1973).
25. G. Fritz, F. Hölderich, Там же, 62, 573 (1975).
26. K. Langer, R. Juza, Там же, 54, 225 (1967).
27. J. Goodyear, G. Steigmann, Acta Cryst., B25, 2371 (1969).
28. J. White, Там же, 18, 217 (1965).
29. J. Hegyi, E. Loebner, E. Poor, J. White, J. Phys. Chem. Solid., 24, 333 (1963).
30. H. Schnering, W. Dahlmann, Naturwissenschaften, 58, 623 (1971).
31. H. Schnering, W. Wichelhaus, Там же, 59, 78 (1972).
32. L. Pauling, M. Simonetta, J. Chem. Phys., 20, 29 (1952).
33. H. Schnering, H. Schmidt, Angew. Chem., 79, 323 (1967).
34. O. Olofsson, J. Gullman, Acta Chem. Scand., 25, 1327 (1971).
35. A. Brown, S. Rundqvist, Acta Cryst., 19, 19 (1965).
36. O. Olofsson, Acta Chem. Scand., 19, 229 (1965).
37. A. Maslout, M. Zanne, F. Jeannot, C. Gleitzer, J. Solid. Stat. Chem., 14, 85 (1975).
38. H. Schnering, G. Menge, Z. anorg. allgem. Chem., 422, 219 (1976).
39. W. Wichelhaus, H. Schnering, Там же, 418, 77 (1976).
40. G. Menge, H. Schnering, Там же, 422, 226 (1976).
41. W. Dahlmann, H. Schnering, Naturwissenschaften, 61, 518 (1974).
42. W. Wichelhaus, H. Schnering, Там же, 62, 180 (1975).
43. Г. Шилл, Катенаны, ротаксаны и узлы, «Мир», М., 1973.
44. E. Larsson, Arkiv. Kemi, 23, 335 (1964).
45. Б. М. Татевский, Классическая теория строения молекул и квантовая механика, «Химия», М., 1973.
46. P. Paetzold, Chemie in unserer Zeit, 9, 67 (1975).
47. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Успехи химии, 37, 2024 (1968).