

УДК 541.6 : 546.1'118

КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ФОСФОРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СО СВЯЗЯМИ ФОСФОР — УГЛЕРОД

Раёвский О. А., Игнатьева Т. И.

Проведен анализ литературных данных по конформационному анализу фосфорильных соединений, содержащих одну или несколько связей фосфор — углерод. Основное внимание уделено пространственной ориентации фосфорильной группы и заместителей при α -углеродном атоме. Обсуждаются данные, относящиеся к различным фазовым состояниям рассматриваемых соединений. Подчеркивается необходимость комплексного использования различных физико-химических методов для решения конформационных задач в случае сложных фосфорильных соединений, находящихся в растворе.

Библиография — 121 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1993
II. Заторможенное внутреннее вращение относительно одной связи $P-C_{sp^3}$	1994
III. Заторможенное внутреннее вращение относительно связи $P-C_{sp^2}$	2003
IV. Пространственная структура соединений с двумя и тремя одинаковыми нерегулярными фрагментами	2007
V. Пространственная структура соединений с различающимися нерегулярными заместителями при фосфоре	2012

I. ВВЕДЕНИЕ

Органические соединения, содержащие фосфорильную группировку, находят широкое применение как комплексообразователи. Такие производные используются, в частности, для создания новых лекарственных веществ, эффективных при выведении из организма ионов токсичных металлов, в технологических процессах для разделения и концентрирования наиболее ценных металлов [1]. Фосфаты и их производные играют ключевую роль в биохимических процессах как структурные элементы ряда биологических компонентов и как переносчики энергии, что связано с их способностью образовывать комплексы с так называемыми «металлами жизни» [2, 3].

Значимость рассматриваемого класса соединений объясняется прежде всего существенной электронодонорной способностью атома кислорода фосфорильной группы — эффективного центра при комплексообразовании с ионами различных металлов. Для выяснения механизма реакций комплексообразования большое значение имеют сведения о пространственной структуре лигандов, характеризующейся длинами связей, значениями валентных и двухгранных углов, а также информация об изменениях потенциальной энергии системы, происходящих при внутренних вращениях. Именно этими факторами обусловлен возрастающий интерес к стереохимическим свойствам фосфорильных соединений. Отметим, что пути подхода к теоретическому анализу пространственных эффектов при комплексообразовании и результаты исследования комплексообразующих свойств полидентатных лигандов, содержащих фосфорильные группировки, обсуждаются в работах [4—6].

В течение последнего десятилетия проводились интенсивные исследования в области конформационного анализа фосфорильных соединений, однако до сих пор не сделано достаточно полного анализа полученных результатов. В обзоры [7, 8] включены данные, полученные до конца шестидесятых годов. В монографии [9] материал по свойствам фосфорильных соединений изложен чрезвычайно сжато. В обзоре [10] об-

суждаются лишь данные, полученные методом рентгеноструктурного анализа, а в обзоре [11] — методами дипольных моментов и эффекта Керра.

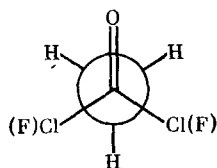
В настоящем обзоре сделана попытка подытожить результаты экспериментальных и теоретических исследований конформационных свойств фосфорильных соединений со связями фосфор — углерод, проведенных в последние годы. В обзоре последовательно анализируется пространственная структура соединений в зависимости от характера заместителей при атомах фосфора и углерода.

II. ЗАТОРМОЖЕННОЕ ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНО ОДНОЙ СВЯЗИ P — C_{sp³}

1. Дигалогенангидриды алкилфосфоновых кислот

Обсудим вначале конформационные свойства производных соединений ряда $\begin{matrix} R^1 \\ R^2 \end{matrix} \rangle P(O)Alk$ на примерах дихлорангидрида $Cl_2P(O)CH_3$ (I) и

дифторангидрида $F_2P(O)CH_3$ (II) метилфосфоновой кислоты. Для (I) в газовой фазе имеются надежные структурные данные, полученные методом электронографии [12]. Согласно данным [12], углы при атоме фосфора существенно отклоняются от тетраэдрических: $\angle O=P-C = (117,4 \pm 1,0)^\circ$, $\angle O=P-Cl = (114,5 \pm 0,5)^\circ$, $\angle CH_3-P-Cl = (103 \pm 0,5)^\circ$, $\angle Cl-P-Cl = 101,8^\circ$ (вычислено). Вследствие того, что все три атома при углероде одинаковы, заторможенное внутреннее вращение реализуется в виде одной трижды вырожденной шахматной конформации:



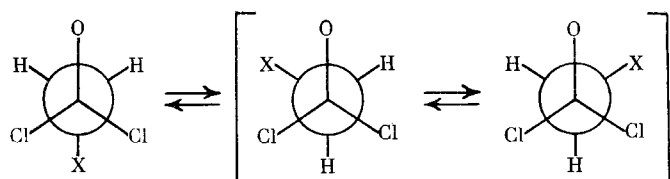
Каких-либо сведений о характере заторможенного внутреннего вращения в [12] не приводится.

Эффективным методом конформационного анализа является колебательная спектроскопия, которая может дать сведения как о конформационной подвижности, так и о характере изменения потенциальной энергии в процессе внутреннего вращения. Имеется ряд публикаций по колебательным спектрам соединений (I) и (II), находящихся в различных агрегатных состояниях [13—22]. Так, авторы работ [18, 19] детально проанализировали ИК- и КР-спектры соединения (I) в газообразном, жидком и твердом состояниях. Основой для идентификации полос в колебательных спектрах послужили имеющиеся в литературе отнесения для родственных соединений. Однако в [18] авторам не удалось выделить торсионные колебания. В [19] авторы, используя более совершенную технику ИК- и КР-спектроскопии, получили для (I) и (II) четкие спектры в области 33—300 см⁻¹. Связав определенные линии и полосы в этой области спектров именно с торсионными частотами, авторы рассчитали потенциальные барьеры вращения метильных групп в обоих соединениях. Ввиду того, что эта информация является очень важной для характеристики внутримолекулярных взаимодействий, остановимся более подробно на интерпретации полученных ими экспериментальных данных.

В дальней ИК-области спектра кристаллического образца (I) наблюдалось восемь полос [19]. Вследствие того, что пять из указанных полос не претерпевали частотных изменений при повышении температуры от -190° до -80° , авторы отнесли их к внутримолекулярным колебаниям. Четыре из них, расщепленные на дублеты (для образцов в кри-

сталлическом состоянии), были по аналогии с [18, 20] отнесены к различным деформационным колебаниям. «Лишнюю» пятую полосу при 264 см^{-1} авторы связали с торсионным колебанием и, исходя из значений ее частоты, оценили величину потенциального барьера. Очевидно, что такой подход, без проведения расчета колебаний, не является строгим. Кроме того, при использовании торсионных частот важное значение имеют степень соответствия наблюдаемого колебания по форме чисто крутильному колебанию [21] и точная оценка инерционных параметров кручения [22]. Наконец, даже при корректной оценке величины барьера неясно, к какому виду взаимодействий следует отнести полученную характеристику. Пренебрежение межмолекулярным взаимодействием и эффектами кристаллического поля может привести к существенному искажению значения истинной внутримолекулярной составляющей.

Замена хотя бы одного атома водорода в группе CH_3 на какой-либо заместитель может привести к появлению различных конформеров и к их равновесию. Предполагая, что наличие барьера соответствует конформациям с заслоненными связями, для соединений формулы $\text{NaI}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{X}$ (где $\text{X}=\text{Alk}$) можно представить три устойчивых шахматных конформации:



Колебательные спектры соединения $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—P}(\text{O})\text{Cl}_2$ ($\text{X}=\text{CH}_3$, (III)) обсуждаются в целом ряде публикаций. Интерпретация полос поглощения в ИК- и линий в КР-спектрах жидкого образца (III) впервые была осуществлена в [13]. Анализ причин появления дублета на $\nu_s(\text{PCl}_2)$ привел к выводу о реализации смеси изомеров. Дублет в области $1250\text{—}1300\text{ см}^{-1}$ был отнесен за счет резонанса Ферми валентного колебания фосфорильной связи и деформационного колебания связи C—H . В последующих работах [23—25], хотя и цитируется статья [13], причина появления дублета в области $1250\text{—}1300\text{ см}^{-1}$ не обсуждается; вопрос о реализации равновесия конформеров интерпретируется так же, как и в [13]. В [24] указана конкретная структура конформеров (*гош*- и *транс*-ориентации связей P=O и C—C). Материал по отнесению полос и линий к конкретным типам колебаний весьма противоречив.

В более поздних работах [26—28] ссылок на данные работ [13] и [25] нет. В [26] указано, что исследование ИК-спектров соединения (III) подтвердило выводы авторов работы [24]. В [27] оценены термодинамические параметры равновесия конформеров соединения (III) в неполярной среде (растворитель CCl_4 , температура 298 К). Оценка величины ΔH для (III) приведена также в работе [28], однако она относится к образцу в жидком состоянии, и в энергию конформеров в этом случае включены межмолекулярные взаимодействия. В [28] произведена оценка высоты барьера внутреннего вращения для (III) на основе найденной в [24] торсионной частоты. Для (III) получено значение $\Delta H_{\text{транс-гош}} = 0,1\text{ ккал/моль}$ [27].

Первоначальные сведения о структуре $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{CH} \begin{matrix} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{matrix}$ (IV) противоречивы. Так, авторы [13] при рассмотрении колебательных спектров соединения (IV) не обнаружили признаков конформационного равновесия. Авторы работы [23] предполагают существование равновесия двух конформеров, исходя из дублетности полосы, отнесенной к антисимметричным колебаниям группы PCl_2 .

Сопоставление ИК- и КР-спектров соединения (IV) в различных средах и при различной температуре [29, 30] позволило сделать более кон-

кретное заключение о его структуре. Оказалось, что для этого соединения, так же как и для этильного производного, характерно равновесие двух конформеров. Из температурной зависимости спектров (IV) в растворе (растворитель *n*-гексан, температура 182—298 К) оценены термодинамические параметры равновесия: $\Delta H_{\text{гош-гош/транс-транс}} = -0,5$ ккал/моль, $\Delta F = -0,2$ ккал/моль, $\Delta S = -1,0$ ккал/моль·К [30].

Замена всех трех атомов водорода при α -атоме углерода на CH_3 -группу (соединение $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (V)) также приводит к тому, что заторможенное внутреннее вращение обуславливает стабилизацию трижды вырожденной конформации. При этом величина барьера заторможенного внутреннего вращения относительно связи P—C для соединения (V) больше, чем для (I) из-за увеличения отталкивания несвязанных атомов. В [31, 32] анализируются ПМР-спектры соединения (V). Авторы работы [32] не обнаружили каких-либо признаков заторможенного внутреннего вращения относительно связи P—C, однако в [33], основываясь на уширении сигналов протонов метильных групп при охлаждении образца, авторы сделали предположение о возможности существования барьера высотой 7 ± 1 ккал/моль.

При идентификации пространственной структуры реализующихся конформеров соединений (III)—(V) в [30] использовали методы дипольных моментов (ДМ), эффекта Керра, данные колебательной и ПМР-спектроскопии (ПМР-спектры жидких (III), (IV), (V) приведены также в [34]). По величине констант Керра установлено, что в растворе CCl_4 при 298 К для (III) характерно равновесие конформеров с *транс*- и *гош*-расположением групп $\text{P}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{CH}_3$ в отношении 0,35 : 0,65, для (IV) — равновесие с *транс-гош*/*гош-гош*-расположением в отношении 0,4 : 0,6. В этих же экспериментальных условиях на основании данных ПМР-спектроскопии сделан вывод о равновесии указанных конформеров с отношениями 0,25 : 0,75 и 0,45 : 0,55. Таким образом, полученные на основании ИК-, ПМР-спектроскопии и эффекта Керра выводы о структуре конформеров и количественной оценке положения равновесия для соединений (III) и (IV) согласуются между собой в пределах $\pm 5\%$.

Для заключения о виде реализующейся в кристаллической фазе конформации соединений (I), (II) и (IV) привлекался метод ЯКР-спектроскопии. Было установлено, что в кристаллической ячейке для (III) стабилизируется симметричная, а для (IV) — несимметричная конформации [35, 36], что согласуется с материалом по колебательным спектрам (III) [27], но противоречит результатам работы [30]. По-видимому, приведенные в [35, 36] данные по частотам ЯКР не позволяют в данном случае достаточно надежно идентифицировать структуру соединения. В частности, для (I), имеющего симметричную структуру, наблюдается расщепление сигнала на $\sim 0,3$ Гц, т. е. того же порядка, что и расщепление, относимое к неэквивалентному состоянию двух атомов хлора за счет различного окружения в других производных.

Для аналогичных соединений со связями $\text{P}=\text{S}$ и $\text{P}=\text{Se}$ также имеются спектральные данные, свидетельствующие о большом структурном сходстве фосфорильных, тиофосфорильных и селенофосфорильных производных. В частности, подробно изучались соединения $\text{Cl}_2\text{P}(\text{S})\text{C}_2\text{H}_5$ (VI) [30, 37, 38], $\text{Cl}_2\text{P}(\text{S})\text{C}_3\text{H}_7$ (VII) [37], в результате чего для этих соединений в жидком состоянии была обнаружена реализация конформационных равновесий.

В работах [29, 30] сравниваются спектры соединений (I), (III)—(V), а также $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})-i\text{-Bu}$ (VIII) в области $400-700\text{ см}^{-1}$, где наблюдаются полосы поглощения в ИК-спектрах и линии КР, отнесенные к валентным колебаниям связи P—Cl. Для (I), (V) и (VIII) в указанной области в условиях эксперимента (растворы разной полярности, температура 180—300 К) наблюдаются только две полосы или линии (симметричные и антисимметричные колебания группы PCl_2), что свидетельствует об отсутствии динамического равновесия двух конформеров для (VIII) и о существовании конформера с *гош*-расположением объемного заместителя при α -атоме углерода по отношению к связи $\text{P}=\text{O}$. Авторы

[29, 30] объясняют это повышением энергии *транс*-ориентации групп $P=O$ и *изо*-бутильной за счет стерических взаимодействий. Сделанный вывод подтверждается и совпадением частот ν_s и ν_{as} колебаний группы PCl_2 в спектре соединения (VIII) с компонентами дублетов ν_s и ν_{as} группы PCl_2 для хорошо изученного соединения (III). Характер ИК- и КР-спектров соединений (I) и (V) соответствует имеющемуся представлению об их структуре; ИК-спектры соединения (V) приведены также в [39].

Авторы работы [30] для выяснения характера внутримолекулярных эффектов провели расчеты невалентных взаимодействий в рамках атом-атомного приближения. Расчеты дали несколько завышенные значения энергий взаимодействия. Так, высота барьера внутреннего вращения для (V) оказалась вдвое больше, чем она получена в [33]. Но характер изменения энергии в процессе внутреннего вращения авторы работы [30] определили правильно: минимумы потенциальной энергии приходятся на *гош*- и *транс*-расположение групп $C-CH_3$ и $P=O$; при этом более глубокий минимум соответствует *гош*-конформеру для (III) и *гош-гош*-конформеру — для (IV). Следует отметить, что с точки зрения стерических невалентных взаимодействий предпочтительность *гош*-положения по сравнению с *транс*-положением в случае заторможенного внутреннего вращения относительно связи $P-C$ обусловлена, в частности, отклонениями валентных углов при атоме фосфора от тетраэдрических [7]. Переход от (III) к (IV) характеризуется увеличением разности энергий конформеров, что наблюдается и экспериментально. Заслонение группы CH_3 атомом кислорода фосфорильной группы приводит к небольшому увеличению энергии по сравнению со скошенной структурой. Довольно большим по величине получается барьер, соответствующий конформации с заслоненными связями $P-Cl$ и $C-CH_3$.

Таким образом, стерические взаимодействия несвязанных атомов определяют характер изменения кривых потенциальной энергии в процессе внутреннего вращения относительно связи $P-C_{sp^3}$ в соединениях (I)—(VI).

2. Фосфорильные и тиофосфорильные соединения с одной галоген- или цианалкильной группой

Более сложными по сравнению с (I)—(VIII) можно считать фосфорильные соединения с одной галоген- или цианалкильной группой при атоме фосфора. В производных этого ряда помимо стерических взаимодействий могут проявляться дополнительные внутримолекулярные эффекты.

Достаточно подробные спектроскопические исследования выполнены для соединений $Cl_2P(O)CH_2Cl$ (IX) [40, 41], $Cl_2P(S)CH_2Cl$ (X) [40, 42], $F_2P(O)CH_2Cl$ (XI), $F_2P(S)CH_2Cl$ (XII) и $Cl_2P(O)CH_2CH_2Cl$ (XIII) [24].

Для соединения (IX) в жидком состоянии число наблюдаемых полос поглощения в ИК-спектрах и линий в спектрах КР больше восемнадцати, что не соответствует представлению о конформационно жесткой восьмиатомной нелинейной молекуле. Сравнение спектров жидкого и твердого образцов (IX) показало тенденцию к упрощению некоторых областей спектра при кристаллизации, что также свидетельствует о существовании смеси конформеров в жидкой фазе. Аналогичная картина наблюдается и для (X)—(XIII). Методами дипольных моментов и эффекта Керра для (XI) установлено, что в неполярной среде реализуется равновесие *транс*-(80%) и *гош*-конформеров [43]. В [24, 40] высказаны некоторые соображения относительно структуры реализующихся конформеров в рассматриваемом ряду соединений. Методами ИК-спектроскопии и дипольных моментов [44], КР-спектроскопии, дифференциального термического анализа [45], ПМР-спектроскопии [46] проведено специальное конформационное исследование соединений типа $R^1R^2P(O)CH_2Cl$ для выявления влияния природы заместителей R^1 и R^2 на заторможенное внутреннее вращение относительно связи $P-C_{sp^3}$. Были изучены соединения с $R^1=R^2=Cl$ (IX), $R^1=R^2=CH_3$ (XIV), $R^1=$

ТАБЛИЦА 1

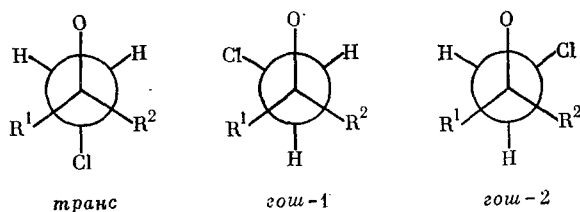
Количество (в %) конформеров для растворов соединений (IX), (XIV)—(XVIII) в CCl_4 при 298 К [44]

Номер	Соединение	транс-Кон- формер	гош-1-Кон- формер	гош-2-Кон- формер
(IX)	$\text{Cl}_3\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{Cl}$	60	20	20
(XIV)	$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{Cl}$	90	5	5
(XV)	$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{Cl}$	60	10	30
(XVI)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{Cl}$	10	45	45
(XVII)	$\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{Cl}$	30	10	60
(XVIII)	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{Cl}$	30	35	35

$=\text{Cl}$, $\text{R}^2=\text{CH}_3$ (XV), $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$ (XVI), $\text{R}^1=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2=\text{Cl}$ (XVII), $\text{R}^1=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2=\text{CH}_3$ (XVIII).

Совместное рассмотрение данных по КР-спектрам и дифференциальному термическому анализу позволило получить дополнительные доказательства конформационной неоднородности соединений (XV) и (XVII) в различных фазовых состояниях. Совместный анализ колебательных и ПМР-спектров дал возможность объяснить изменения значений геминальных констант взаимодействия ядер фосфора и протона в средах различной полярности, оценить параметры для отдельных конформеров. Результаты электронографического исследования соединения (IX) [47] сопоставимы с полученными в [44—46].

Для соединений (IX), (XIV)—(XVIII) рассматривалась возможность существования трех конформеров



или их равновесий. В неполярной среде для всех соединений этого ряда было обнаружено равновесие нескольких конформеров (табл. 1) [44].

На основании конформационного анализа удалось выяснить влияние природы заместителей при атоме фосфора на относительную стабилизацию участвующих в равновесии конформеров: при замене атомов хлора в (IX) на метильные группы в (XIV) равновесие существенно сдвигается в сторону *транс*-формы. Расчет энергий стерического и электростатического взаимодействий несвязанных атомов показал [44], что для (IX) стерические факторы не играют существенной роли в сдвиге равновесия, и большая стабильность *транс*-формы обусловливается взаимным отталкиванием диполя $\text{C}-\text{Cl}$ и наиболее полярной группы $\text{P}=\text{O}$. В случае соединения (XIV) роль стерических взаимодействий увеличивается (некоторая стабилизация *гош*-формы), но определяющим фактором остается взаимодействие диполей.

Аналогичным образом, учет стерических и диполь-дипольных взаимодействий в соединении (XV) позволил объяснить реализующееся конформационное равновесие с удовлетворительной точностью. Так же, как и в (IX) и (XIV), в соединении (XV) электростатические взаимодействия играют главную роль. Даже для двух *гош*-конформеров, в которых ориентация связи $\text{C}-\text{Cl}$ и наиболее полярной из связей атома фосфора $\text{P}=\text{O}$ одинакова, разность энергий целиком определяется полярными взаимодействиями с участием более слабых, но противоположно ориентированных диполей $\text{P}-\text{C}$ и $\text{P}-\text{Cl}$.

При замене метильных групп на фенильные (соединения (XVI)—(XVIII)) происходит изменение относительной стабильности конформеров, и преобладающим оказывается *гош*-конформер. Это можно объяс-

нить пространственными затруднениями, создаваемыми ароматическими кольцами. *транс*-Ориентация атома хлора невыгодна даже при наличии только одной фенильной группы. В случае соединения (XVII) *транс*-конформер составляет ~30%, в то время как у метильного аналога (XV) — 60%.

В [48] проведено аналогичное исследование тиофосфорильных производных. Данные по ИК-спектрам, дипольным моментам и конформационные расчеты для соединений общей формулы $R^1R^2P(S)CH_2Cl$, где $R^1=R^2=Cl$ (X), $R^1=Cl$, $R^2=C_2H_5$ (XIX), $R^1=Cl$, $R^2=C_6H_5$ (XX), $R^1=Cl$, $R^2=n-ClC_6H_4$ (XXI), указывают на наличие конформационного

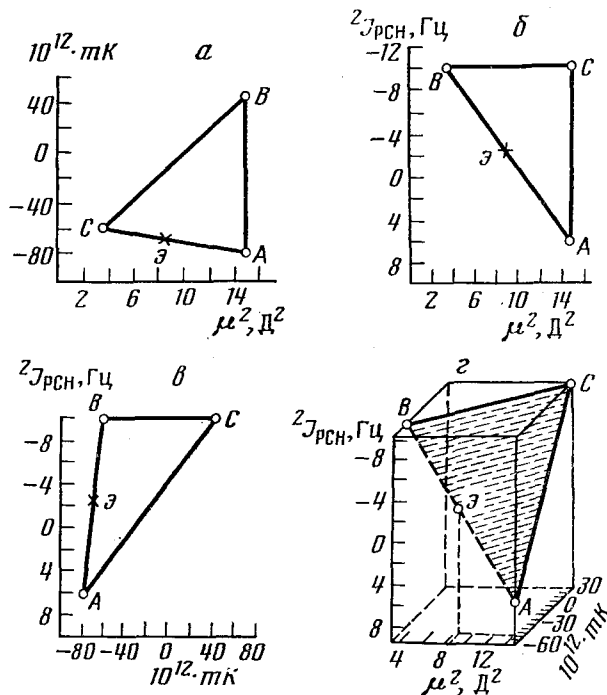


Рис. 1. Графическое сопоставление квадратов дипольных моментов (μ^2) констант спин-спинового взаимодействия ($^2J_{рсн}$) и констант Керра (mK) для возможных конформаций соединения $Cl_2P(O)CH(CH_3)Cl$ (XXIV): а — графическое сопоставление μ^2 и mK ; б — графическое сопоставление μ^2 и $^2J_{рсн}$; в — графическое сопоставление mK и $^2J_{рсн}$; г — графическое сопоставление μ^2 , mK и $^2J_{рсн}$; з — экспериментальные точки [52]

равновесия. Содержание менее полярной *транс*-формы составляет 80% в случае (XIX) и 40% — в случаях (XX) и (XXI). Как и для фосфорильных производных, *гош*-конформеры не идентичны. Сопоставление экспериментальных и рассчитанных в рамках метода Экснера [49] значений дипольных моментов соединений (XIX) — (XXI) позволило сделать вывод о том, что в равновесии участвует форма *гош*-1, т. е. из двух возможных *гош*-форм реализуется та, в которой связь C—Cl находится в *транс*-положении к наиболее объемистому заместителю у атома фосфора.

Таким образом, замена фосфорильного кислорода на атом серы практически не приводит к серьезным изменениям внутримолекулярных взаимодействий.

Изменение энергии при вращении относительно связи $P-C_{sp^3}$ может произойти при варьировании заместителей не только у атома фосфора, но и у углерода, как уже отмечалось для дихлорангидридов алкилфосфоновых кислот, рассмотренных в предыдущем разделе.

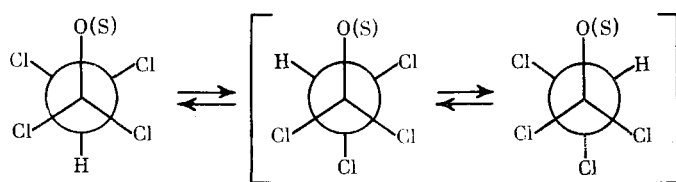
В ряде недавних публикаций проведен подробный конформационный анализ дихлорангидрида дихлорметилфосфоновой кислоты $Cl_2P(O)CHCl_2$ (XXII) [50], дихлорангидрида дихлорметилтиофосфоно-

вой кислоты $\text{Cl}_2\text{P}(\text{S})\text{CHCl}_2$ (XXIII) [51], дихлорангидрида α -хлорэтилфосфоновой кислоты $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ (XXIV) [52] и дихлорангидрида α -хлорэтилтиофосфоновой кислоты $\text{Cl}_2\text{P}(\text{S})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ (XXV) [53] на основе комплексного использования методов ИК-, КР-, ЯМР-спектроскопии, дипольных моментов, эффекта Керра, а также теоретических конформационных расчетов.

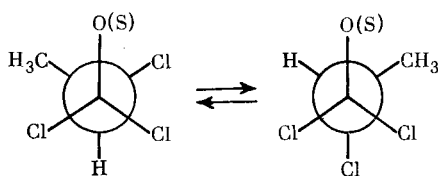
В [51] на примере колебательных спектров соединения (XXIII) в жидком и кристаллическом состояниях наглядно продемонстрирована эффективность метода колебательной спектроскопии для оценки конформационной неоднородности образцов: парное конформационное равновесие проявляется в дублетности семи пар полос и линий, обусловленных валентными и деформационными колебаниями связей $\text{P}-\text{Cl}$, $\text{P}=\text{S}$, $\text{C}-\text{Cl}$, $\text{P}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$ (табл. 2).

Следует также подчеркнуть, что под «комплексным использованием методов» подразумевается совместная обработка информации, полученной независимо с помощью различных физических методов, с привлечением либо аналитических приемов, либо графических. Этот принцип был предложен впервые в работах [49, 54] и развит впоследствии авторами работ [55, 56]. Так, в [56] для соединения (XXIV) с помощью графического анализа значений квадратов дипольных моментов и констант Керра (рис. 1, а), квадратов дипольных моментов и констант спин-спинового взаимодействия (рис. 1, б), констант Керра и констант спин-спинового взаимодействия (рис. 1, в) и, наконец, совместного анализа всех трех указанных физико-химических характеристик (рис. 1, г) была достигнута однозначная идентификация конформационного состояния указанной системы.

Для соединений (XXII)—(XXV) в неполярной среде (разбавленные растворы в CCl_4) наблюдались следующие парные конформационные равновесия:



(XXII) и (XXIII)



(XXIV) и (XXV)

Как и в ранее рассмотренных системах, на реализующиеся пространственные структуры оказывают влияние два внутримолекулярных эффекта: стерические и электростатические взаимодействия заместителей, прилежащих к связи фосфор — углерод. Однако для (XXII) и (XXIV) учета только этих эффектов недостаточно для объяснения наблюдаемой картины. В этом случае определенную помощь может оказать сравнение количественного материала по термодинамическим параметрам конформационных равновесий для соединений (III), (IV), (XXII) (табл. 3). Обычно при отсутствии специфических внутримолекулярных взаимодействий разность энтропий конформеров соответствует их статистическим весам в пределах ошибки измерений ($\sim 0,5$ кал/моль·К), что и наблюдается для (III) и (IV), в молекулах которых нет электроотрицательных заместителей при α -атоме углерода. Замена атомов водорода алкильного фрагмента на атомы хлора приводит к существенному откло-

ТАБЛИЦА 2

Колебательные спектры соединения $\text{Cl}_2\text{P}(\text{S})\text{CHCl}_2$ (XXIII) (ν , см^{-1}) [51]

Спектры КР		ИК-Спектры (жидкость)	Отнесение	Симметрия изо- мера
жидкость	кристалл			
135 <i>dp</i>	135	—	—	—
190 <i>dp</i>	195	—	—	—
227 <i>dp</i>	227	—	—	—
270 <i>dp</i>	275	—	—	—
285 <i>dp</i>	285	—	—	—
365 <i>p</i>	365	—	—	—
475 <i>p</i>	473	463 ср.	$\nu_s(\text{PCl}_2)$	C_1
485 <i>p</i>	—	483 ср.	$\nu_s(\text{PCl}_2)$	C_s
540 <i>dp</i>	—	540 с.	$\nu_{as}(\text{PCl}_2)$	C_s
555	555	555 пл.	$\nu_{as}(\text{PCl}_2)$	C_1
625 <i>p</i>	—	624 ср.	$\nu(\text{P}=\text{S})$	C_s
655 <i>p</i>	655	649 ср.	$\nu(\text{P}=\text{S})$	C_1
730	727	725 пл.	$\nu_s(\text{C}-\text{Cl})$	C_1
740 <i>dp</i>	—	737 с.	$\nu_s(\text{C}-\text{Cl})$	C_s
775 <i>dp</i>	775	772 с.	$\nu_{as}(\text{C}-\text{Cl})$	—
810 <i>dp</i>	807	805 пл.	$\nu(\text{P}-\text{C})$	C_1
825	—	820 сл.	$\nu(\text{P}-\text{C})$	C_s
1185	—	1185 о. сл.	$\rho(\text{C}-\text{H})$	—
1195	—	1195 о. сл.	$\rho(\text{C}-\text{H})$	—
2945	—	2945 сл.	$\nu(\text{C}-\text{H})$	—
2955	—	2955 сл.	$\nu(\text{C}-\text{H})$	—

Обозначения: *dp*—деполяризованные линии, *p*—поляризованные линии, интенсивность полос: с.—сильная, ср.—средняя, сл.—слабая, о. сл.—очень слабая, пл.—плечо.

ТАБЛИЦА 3

Термодинамические параметры конформационных равновесий растворов
ряда соединений в CCl_4 при 298 К [57]

Номер	Соединение	$\Delta H_{C_1-C_s}$, ккал/моль	$\Delta S_{C_1-C_s}^{\text{эксп}}$, кал/моль·К	$\Delta S_{C_1-C_s}^{\text{теор}}$, кал/моль·К	$\Delta \Delta S$, кал/моль·К
(III)	$\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$	0,00	1,65	1,40	—0,25
(IV)	$\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	0,50	1,00	1,40	0,40
(XXII)	$\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{CHCl}_2$	—1,32	—2,30	1,40	3,70
(XXIII)	$\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$	—1,00	—2,50	0,00	2,50
(XXV)	$\text{Cl}_2\text{P}(\text{S})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$	0,10	1,30	1,40	0,10

Примечание. $\Delta H_{C_1-C_s}$ и $\Delta S_{C_1-C_s}$ — разность энтальпий и энтропий соответственно; $\Delta \Delta S$ — разность энтропии экспериментально определенных и рассчитанных из статистических весов конформеров.

нению от этого соотношения. При этом происходит и стабилизация конформеров с симметрией C_1 . Эти изменения можно объяснить возникновением слабой внутримолекулярной водородной связи. Доказательством ее существования в одном из конформеров (XXII) явилась полученная в [50] оценка соотношения абсолютных интегральных интенсивностей полос ν_{CH} , обусловленных разными конформерами. Таким образом, при наличии у α -атома углерода протонов с заметными электроноакцепторными свойствами внутримолекулярная Н-связь может оказать влияние на заторможенное внутреннее вращение относительно связи фосфор — углерод.

Заторможенное внутреннее вращение для соединения с одной бромметильной группой при атоме фосфора изучалось на примере дибромангидрида бромметилфосфоновой кислоты $\text{Br}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{Br}$ (XXVI) [41]. Авторы [41] предположили, что в ИК-спектрах этого соединения полосы, увеличивающие свою интенсивность при уменьшении температуры, относятся к конформеру, имеющему плоскость симметрии (т. е. *транс*-расположение связей $\text{P}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{Br}$). Однако это исходное предположение нельзя считать правильным. Сравнение спектров соединений (IX)

и (XXVI), проведенное в [57], показало, что замена заместителей (в данном случае атомов хлора при фосфоре и в хлорметильной группе (IX) на атомы брома в (XXVI)) может повлечь за собой перераспределение вкладов различных внутримолекулярных взаимодействий. Поэтому в одних случаях устойчивой может оказаться *транс*-конформация, в других — *гош*-конформация.

Сделанное авторами работы [41] неверное предположение привело к тому, что они приписали высокочастотную составляющую дублетной полосы $\nu_{P=O}$ в случае (IX) конформеру с симметрией C_1 (*гош*), а в случае (XXVI) — конформеру с симметрией C_s (*транс*). Спектроскопическое исследование обширного ряда фосфорильных соединений показало [44], что высокочастотная составляющая колебания $\nu_{P=O}$ соответствует в данном ряду более полярному конформеру. Поэтому логичнее считать, что и в случае (XXVI) высокочастотная составляющая $\nu_{P=O}$ соответствует *гош*-изомеру. Из сравнения спектров (IX) и (XXVI), полученных в одинаковых условиях, видно перераспределение интенсивностей полос $\nu_{P=O}$ и $\nu_{as}(PX_2)$ при переходе от хлорметильного к бромметильному производному. По-видимому, это обусловлено не изменением соотношения абсолютных интегральных интенсивностей, так как наблюдалось симбатное поведение разных по природе полос поглощения, а смещением конформационного равновесия. Температурные измерения показали, что при понижении температуры в спектре соединения (IX) растет интенсивность низкочастотной, а в спектре (XXVI) — высокочастотной составляющих $\nu_{P=O}$.

Таким образом, для дихлорангидрида хлорметилфосфоновой кислоты в неполярной среде характерна большая устойчивость *транс*-конформера, а для дибромангидрида бромметилфосфоновой кислоты — *гош*-конформера, что объясняется прежде всего усилением влияния стерических взаимодействий на энергетическую устойчивость конформеров. Существенное увеличение объема заместителей при фосфоре и в галогенметильной группе привело к увеличению энергии молекулы в *транс*-конформации (атом брома бромметильной группы расположен в проекции между двумя объемистыми атомами брома) по сравнению с *гош*-конформацией (атом брома бромметильной группы расположен между атомом брома и небольшим по размерам атомом кислорода).

В [58, 59] проведено конформационное исследование окисей диметилбромметилфосфина $(CH_3)_2P(O)CH_2Br$ (XXVII) и диметил(иодметил)фосфина $(CH_3)_2P(O)CH_2I$ (XXVIII) с использованием методов ИК- и ПМР-спектроскопии, дипольных моментов и эффекта Керра. Сходимость результатов оценки конформационного состава, полученных на основе каждого из указанных физических методов, лежит в пределах $\pm 5\%$. Установлено, что в неполярной среде для (XXVII) и (XXVIII) преобладающей является *транс*-конформация. Это подчеркивает определяющую роль электростатического взаимодействия полярных групп (в основном $P=O$ и $C-Hal$).

Пространственная структура фосфорильных соединений с цианметильными группами, а именно окисей диэтил(цианметил)фосфина $(C_2H_5)_2P(O)CH_2CN$ (XXIX) и дифенил(цианметил)фосфина $(C_6H_5)_2P(O)CH_2CN$ (XXX), была изучена методами дипольных моментов и ИК-спектроскопии [60, 61]. Для (XXIX) соотношение *транс*- и *гош*-конформеров (0,8 : 0,2) оказалось близким к определенному в тех же условиях экспериментальному соотношению для (IX). Оценка вкладов внутримолекулярных эффектов показала, что отталкивание диполей приводит к относительному выигрышу в энергии в случае *транс*-конформации на 1,3 ккал/моль. Для (XXX) положение равновесия также несколько смещено в сторону *транс*-формы. Сравнение состава конформеров (XIV) и (XVI) (см. табл. 1), и (XXIX) и (XXX) показывает, что для последней пары соединений объем заместителей у атома фосфора уже не играет существенной роли. Большее влияние в этом случае оказывают диполь-дипольные взаимодействия (теоретически рассчитанные величины разности энергий взаимодействия диполей для *гош*- и *транс*-

конформеров практически совпадают с экспериментально наблюдаемыми). Вероятно, даже небольшое уменьшение объема заместителей у α -атома углерода заметно ослабляет стерические взаимодействия с заместителями при атоме фосфора. Экспериментально полученная величина разности свободных энергий для (XXX) на 0,2 ккал/моль больше, чем для (XXX). Так же отличаются и энергии электростатического взаимодействия для этих соединений.

Таким образом, электростатическим фактором можно объяснить не только наблюдаемое соотношение конформеров, но также и влияние природы заместителей у атома фосфора на положение конформационного равновесия.

Суммируя рассмотренный материал по заторможенному внутреннему вращению относительно одной связи $P-C_{sp^3}$, можно отметить следующее. Несмотря на наличие лишь небольшого числа прямых достоверных количественных данных о величинах потенциальных барьеров, детальные конформационные исследования выбранной нами серии соединений (I)—(XXX) позволяют считать, что заторможенное внутреннее вращение относительно рассматриваемой связи подчиняется всем закономерностям, известным для несопряженных соединений, и может быть удовлетворительно описано с помощью простых моделей [62, 63]. Подтверждением этого вывода служат отмеченные выше результаты расчетов стерических и электростатических взаимодействий. Отличительной особенностью рассмотренной группы соединений является наличие полярной связи $P=O$, способной оказать существенное влияние на ориентацию полярных заместителей, находящихся при α -атоме углерода.

III. ЗАТОРМОЖЕННОЕ ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНО СВЯЗИ $P-C_{sp^3}$

1. Производные винилфосфоновой кислоты

Среди производных винилфосфоновой кислоты простейшим можно считать ее дихлорангидрид $Cl_2P(O)CH=CH_2$ (XXXI). Колебательные спектры этого соединения в газообразном, жидком, кристаллическом состояниях и в растворах различной полярности обсуждены в работе [64]. В ИК-спектрах жидкого соединения (XXXI) и его растворов наблюдается дублетная полоса $\nu_{C=C}$. Соотношение интенсивностей компонентов этого дублета меняется при варьировании полярности среды и температуры. При кристаллизации происходит упрощение спектра: остается только высокочастотная составляющая полосы $\nu_{C=C}$ и исчезает не отнесенная к конкретному виду колебаний полоса при 485 см^{-1} . Все это позволило авторам [64] предположить, что в жидком состоянии и в растворах для (XXXI) характерно существование двух конформеров: *S-цис*- и *S-транс*-конформера, аналогично эфирам ацето- и бензилфосфоновых кислот, винилфосфонатам и винилфосфиноксидам, конформационное исследование которых проводилось ранее с привлечением метода дипольных моментов [65, 66]. В [64] приведены также данные по разности внутренних энергий (0,6 ккал/моль) и величины потенциального барьера (4,0—5,0 ккал/моль), которые следует считать приближенными из-за узкого интервала температур эксперимента и уже отмечавшейся выше неопределенности используемых при расчете высоты барьеров приближений.

В [67] приведены данные электронографического исследования соединения (XXXI). При сопоставлении геометрических параметров молекул соединений (XXXI) и (I) можно отметить незначительное изменение соответствующих длин связей и валентных углов. Длины связей для (I) и (XXXI) соответственно равны (А): $l_{P-C}=1,800\pm 0,025$ и $1,817\pm 0,033$, $l_{P-Cl}=2,032\pm 0,009$ и $2,016\pm 0,004$, $l_{P=O}=1,448\pm 0,005$ и $1,455\pm 0,011$, а валентные углы для (XXXI) составляют: $\angle O=P-Cl=(116,8\pm 1,5)^\circ$, $\angle O=P-C=(119,5\pm 3,3)^\circ$, $\angle Cl-P-Cl=(101,6\pm 1,2)^\circ$. На основе электронографических исследований в [67] установлено преобладание *цис*-конформера в газовой фазе. С учетом данных работы [64], авторы работы

[67] уточнили геометрические параметры молекулы при 10-, 20- и 30%-ном содержании *транс*-конформера (в предположении, что длина связей и валентные углы в обеих реализующихся конформациях одинаковы). Лучшее согласие с экспериментом было получено для равновесия с 20%-ным содержанием *транс*-конформера. Полученные при этом уточненные величины длин связей и валентных углов изменились незначительно по сравнению с указанными выше. В качестве характерной особенности было установлено, что в преобладающей *цис*-конформации связи $O=P$ и $C=C$ не лежат в одной плоскости; двугранный угол между ними составляет 12° .

Для дихлорангидрида винилфосфоновой кислоты (XXXI) изучен фотоэлектронный спектр и проведен расчет методом ППДП/2 [68, 69]. Согласно расчетам зависимость полной энергии молекулы (XXXI) от величины двугранного угла $O=P-C=C$ имеет абсолютный минимум при *цис*-ориентации связей $P=O$ и $C=C$ и относительный минимум — при *транс*-ориентации. Минимум полной энергии в случае *цис*-конформации обусловлен невалентными взаимодействиями, а минимум в случае *транс*-конформации возникает вследствие электростатических взаимодействий полярных групп, которые связаны с величинами эффективных зарядов на соответствующих атомах. В приведенных в работе [69] ИК-спектрах (см. также [64]) наблюдались признаки конформационного равновесия для соединения в жидком состоянии и в растворах и стабилизации одной из структур в газовой фазе. По мнению авторов [69], фотоэлектронные спектры позволяют в первом приближении интерпретировать экспериментальные значения потенциалов ионизации как энергии ионизации орбиталей отдельных фрагментов. При этом высокое значение потенциала ионизации π ($C=C$) в случае (XXXI) объясняется не специфическим проявлением $\pi-\pi$ -взаимодействия, а индукционным эффектом.

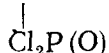
Изучение фторангидрида винилфосфоновой кислоты $F_2P(O)CH=CH_2$ (XXXII) с помощью электрических методов показало [43], что в неполярной среде для (XXXII) характерно равновесие *цис*- и *транс*-конформеров с заметным преобладанием 70% первого, т. е. замена атомов Cl на F незначительно влияет на конформационное равновесие.

Согласно [64], замена в (XXXI) атома водорода при α -атоме углерода на метильную группу соединения $Cl_2P(O)C(CH_3)=CH_2$ (XXXIII) или фосфорильного атома кислорода на серу соединение $Cl_2P(S)CH=CH_2$ (XXXIV) существенно влияет на заторможенное внутреннее вращение относительно связи $P-C_{sp^2}$. В ИК-спектрах этих соединений не наблюдалось признаков конформационного равновесия. Стабилизация одной структуры для (XXXIV), по мнению авторов работы [64], объясняется тем, что замена фосфорильного атома кислорода на атом серы должна повлечь за собой существенное уменьшение порядка связи $P=X$ за счет меньшего π -связывания p -орбиталей атома серы с вакантными $3d$ -орбиталями атома фосфора и, как следствие этого, должен получиться больший дефицит электронной плотности на атоме фосфора при увеличении порядка связи $P-C$. Для объяснения наблюдаемого явления, очевидно, необходим также учет и стерических эффектов, так как стерический фактор должен сказаться на конформационном равновесии при замене атома кислорода фосфорильной группы на серу или водород у α -атома углерода — на CH_3 -группу.

Методом ЯМР-спектроскопии с применением лантанидных сдвигающих реагентов [70] были исследованы замещенные стиролфосфонаты: $Cl_2P(O)CH=CH(C_6H_5)$ -*транс* (XXXV), $Cl_2P(O)CH=C(CH_3)C_6H_5$ -*транс* (XXXVI), $Cl_2P(O)CH=CH(C_6H_5)$ -*цис* (XXXVII), $Cl_2P(O)CH=C(Cl)C_6H_5$ -*транс* (XXXVIII) и $(CH_3)_2P(O)CH=CH=CH(C_6H_5)$ -*транс* (XXXIX). Согласно [70], в случае растворов (XXXV), (XXXVI) и (XXXIX) в CCl_4 существует равновесие *S-цис*- и *S-транс*-конформеров, а для (XXXVII) и (XXXVIII) характерна стабилизация *S-транс*-конформера. В то же время в одинаковых условиях эксперимента для (XXXV) предполагалось превалирование *S-транс*-структуры, а для (XXXIX) —

S-*цис*-структуры, что обусловлено влиянием природы заместителей при фосфоре на заторможенное внутреннее вращение относительно связи $P-C_{sp^2}$.

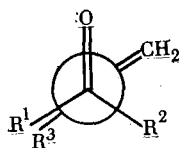
Для решения вопроса о наличии конформационного равновесия в таких сложных соединениях, как (XXXV)—(XXXIX), желательным было бы применить также метод колебательной спектроскопии. При этом необходимо использовать комплекс спектральных исследований, чтобы можно было мультиплетность полос в ИК- или линий в КР-спектрах с определенностью приписать к поворотным изомерам, поскольку сам факт наличия сложной картины в какой-либо области спектра не является еще подтверждением существования конформационного равновесия. Так, авторы работы [71], изучая КР-спектры соединений $ROCH=C-CCl=CH_2$ (XL), отметили расщепление полосы $\nu_{P=O}$ на четыре компо-



ненты и, не приводя каких-либо дополнительных доказательств, каждую из них связали с определенным конформером; такая интерпретация спектров не может считаться обоснованной.

В работе [43] методом дипольных моментов и эффекта Керра изучено соединение $F_2P(O)CH=CH(C_6H_5)$ (XLI). Полученные экспериментальные данные согласуются с предположением о равновесии *S*-*цис*- (10%) и *S*-*транс*- (90%) конформеров.

Полученные в результате изучения пространственной структуры небольшой серии соединений (XXXI)—(XLI) данные дают лишь начальные представления о характере вращения относительно одной связи $P-C_{sp^2}$. Для того чтобы сделать конкретные выводы, необходимо получить дополнительные данные для большего числа фосфорильных соединений с одной винильной группой и другими разнообразными заместителями при атоме фосфора. Тем не менее уже сейчас в рамках представления конформационной энергии в виде суммы вкладов от простейших внутримолекулярных эффектов можно предполагать, что роль стерических невалентных взаимодействий в стабилизации реализующихся конформеров в молекулах рассматриваемых соединений является определяющей. Отсутствие заметно скошенных форм в ряду производных с винильной связью в отличие от алкилфосфоновых кислот (I)—(XXX), для которых эти формы энергетически устойчивы, объясняется, по-видимому, геометрией связей при α -атоме углерода. Для (XXXI)—(XLI) sp^2 -гибридизация орбиталей α -атома углерода обуславливает расположение всех трех связей в одной плоскости. Поэтому в скошенной конформации с двугранным углом $\varphi(O=P-C=C)=60^\circ$ третья, прилежащая к α -атому углерода, связь заслоняет один из заместителей при фосфоре:



При этом получается, по-видимому, проигрыш в энергии стерического взаимодействия по сравнению с *S*-*цис* и *S*-*транс*-конформациями, в которых CH_2 -группа или заместитель R^3 заслоняют фосфорильный кислород, энергия стерического отталкивания которого минимальна.

2. Производные с одним арильным заместителем при фосфоре

Геометрические параметры молекулы дихлорангидрида фенилфосфоновой кислоты $Cl_2P(O)C_6H_5$ (XLII) довольно близки к таковым для (XXXI) [72]. Следует отметить лишь некоторое укорочение связи $P-C_{sp^2}$ в фенильном производном ($l=1,76 \text{ \AA}$) по сравнению с винильным ($l=$

$=1,82 \text{ \AA}$). В газовой фазе соединению (XLII) приписана конформация с расположением в одной плоскости фосфорильной связи и бензольного кольца. В [72] был проведен анализ стерических взаимодействий несвязанных атомов по схеме, разработанной в работе [73]; проведенный анализ показал, что этот вид взаимодействия наряду с сопряжением может повлиять на стабильность приведенной выше структуры. Спектроскопическое исследование соединений (XLII) и $\text{Cl}_2\text{P}(\text{S})\text{C}_6\text{H}_5$ (XLIII) свидетельствовало, по мнению авторов работы [74], о существовании только одного изомера в жидкой фазе.

Некоторые производные окисей арилфосфинов изучались с помощью методов дипольного момента и эффекта Керра. Были получены данные для растворов в CCl_4 окисей диметил-*n*-толилфосфина $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})(n\text{-CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4$ (XLIV), ди(*трет*-бутил)-*n*-толилфосфина (*трет*- C_4H_9) $_2\text{P}(\text{O})(n\text{-CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4$ (XIV), диметил-*n*-цианфенилфосфина $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})(n\text{-CN})\text{C}_6\text{H}_4$ (XLVI) [75], а также окисей диметилфенилфосфина $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ (XLVII), диметил-*n*-хлорфенилфосфина $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})(n\text{-Cl})\text{C}_6\text{H}_4$ (XLVIII), диметил-*m*-хлорфенилфосфина $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})(m\text{-Cl})\text{C}_6\text{H}_4$ (XLIX) [76]. Однако выводы разных авторов об ориентации фенильного кольца в (XLIV)—(XLIX) не вполне согласуются между собой. Так, для (XLIV) предложены альтернативные структуры: биссекторная [75] и конформация с углом между плоскостью $\text{C}_{sp^2}\text{—P=O}$ и плоскостью фенильного кольца, равным 46° [76]. Такое расхождение выводов [75] и [76] нельзя объяснить только несопадением экспериментальных значений молярных констант Керра. Очевидно, причиной могут являться различия в значениях исходных параметров, использованных авторами для расчета анизотропии поляризуемости.

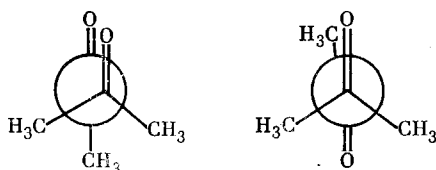
Поскольку в настоящее время отсутствуют строгие критерии выбора электрооптических параметров в рамках аддитивной схемы, были проведены теоретические конформационные расчеты в атом-атомном приближении [77]. Помимо (XLII) и (XLVII) были рассчитаны энергии невалентных взаимодействий для различных конформаций в окисях этилфенилфосфина $\text{C}_2\text{H}_5(\text{H})\text{P}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ (L), диэтилфенилфосфина $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ (LI) и ди-*трет*-бутилфенилфосфина (*трет*- C_4H_9) $_2\text{P}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ (LII). Результаты расчетов показали, что при симметричных радикалах биссекторная ориентация фенильного кольца с позиции невалентных взаимодействий является наиболее выгодной. С увеличением объема заместителей величина барьера внутреннего вращения возрастает. Следует отметить, что форма рассчитанных потенциальных кривых допускает возможность торсионных колебаний фенильного кольца относительно связи P—C с амплитудой $\pm 15^\circ$.

При расположении метильных групп одного этильного радикала соединений (XL) и (LI) в *транс*-положении по отношению к связи P=O наблюдается отклонение фенильного кольца от своего биссекторного положения в сторону заслонения им связи P—H в молекуле соединения (L) или в сторону заслонения радикала с *гош*-конформацией метильной группы в (LI). Для (LII) такая возможность отсутствует; поэтому возникает одна устойчивая биссекторная конформация, требующая значительных деформаций валентных углов при атоме фосфора до тетраэдрических значений. Вероятно, в случае одинаковых заместителей при фосфоре бензольное кольцо стремится занять биссекторное положение. Следует обратить внимание на большое сходство пространственных структур фосфорильных соединений с винильной и фенильной группами. Для первой группы характерна *S-цис*-, *S-транс*-конформации или их равновесие. Биссекторную конформацию бензольного кольца можно рассматривать как *S-цис-транс*-форму. Очевидно, что определяющими факторами для стабилизации такой ориентации винильной и фенильной групп являются невалентные стерические взаимодействия. Каких-либо свидетельств влияния сопряжения типа $\pi\text{—}\pi$ или $p\pi\text{—}d\pi$ на стереохимию молекул этих рядов в согласии с [78] не наблюдается.

3. Производные с карбонильной группой при фосфоре

Соединения, содержащие фрагмент $P(O)-C(O)$, вследствие наличия двух полярных связей (фосфорильной и карбонильной), являются удобными объектами исследования с позиции методов колебательной спектроскопии и дипольных моментов. Однако в подавляющем большинстве случаев изученные молекулы содержат при атомах фосфора и углерода нерегулярные в стереохимическом отношении заместители, и при строгом рассмотрении должны обсуждаться как системы с несколькими различными осями вращения. К настоящему времени изучены только два соединения, имеющие фиксированное расположение в пространстве групп, прилежащих к фосфору и углероду: это соединения $(CH_3)_2P(O)C(O)CH_3$ (LIII) и $[(CH_3)_3C]_2P(O)C(O)C(CH_3)_3$ (LIV).

Соединение (LIII) исследовано в работах [79, 80] с использованием методов ИК- и ПМР-спектроскопии. Отмечено, что в ИК-спектрах жидкого (LIII) имеются две полосы, отнесенные к $\nu_{C=O}$, с максимумами при 1723 и 1760 cm^{-1} . Помимо существования равновесия двух конформеров авторы этих работ обсуждали и другие возможные причины появления дублетных полос поглощения в области 1700—1800 cm^{-1} . В частности, было рассмотрено и исключено предположение о реализации Ферми-резонанса колебаний в рассматриваемой области, так как обе полосы оставались интенсивными в различных растворах. С предположением о равновесии двух конформеров согласовывались и данные по ПМР-спектрам. В качестве возможных конформеров были предложены структуры с *цис*- и *транс*-расположением связей $P=O$ и $C=O$.



В [81] для (LIII) отмечается уже одиночный и симметричный характер поглощения на частоте $\nu_{C=O}$ и, хотя обсуждение конкретной структуры (LIII) в этой работе не приводится, сопоставление результатов работ [79—81] ставит под сомнение первоначальный вывод о конформационном равновесии.

Работа [82] посвящена решению вопроса о возможной пространственной структуре кетофосфорильных производных. В ИК-спектрах изученных соединений, в том числе и (LIV), наблюдалась также только одна полоса $\nu_{C=O}$. Рассматривая возможность существования (LIV) в виде *цис*-, *транс*- или *гош*-изомеров, авторы [82], привлекая модели Стюарта — Бриглеба, считают наиболее вероятной *транс*-конформацию. Недостаточная информация о структуре рассматриваемой группы соединений пока не дает возможности сделать вывод о конкретных закономерностях взаимной пространственной ориентации связей $P=O$ и $C=O$ в отсутствие внутреннего вращения других фрагментов.

IV. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ С ДВУМЯ И ТРЕМЯ ОДИНАКОВЫМИ НЕРЕГУЛЯРНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

1. Производные с алкильными группами

Из изложенного выше (гл. II) материала очевидно, что для алкильных фрагментов характерно скошенное положение по отношению к прилежащим к атому фосфора связям. Существует три таких положения для каждой алкильной группы. Поэтому в случае двух и трех алкильных фрагментов число возможных различающихся пространственных структур увеличивается за счет внутреннего вращения относительно связей $P-C_{sp^3}$, вследствие чего возникают дополнительные проблемы

в области конформационного анализа таких систем. Данные рентгеноструктурного анализа соединений $(C_2H_5)_3P(S)$ (LV) и $(C_2H_5)_3P(Se)$ (LVI) подтверждают предпочтительность скошенного расположения алкильных фрагментов [83, 84]. Колебательные спектры подобных соединений в кристаллическом состоянии интерпретированы в [84].

В работах [85—87] исследовались растворы триалкилфосфиноксидов общей формулы $Alk_3P(O)$, где Alk — нормальные неразветвленные углеводороды с числом атомов углерода от одного $(CH_3)_3P(O)$ (LVII) до шестнадцати $[(CH_3)(CH_2)_{15}]_3P(O)$ (LXXII).

Для конформеров соединений (LVII)—(LXXII) пространственная структура точно не описывалась, однако не исключалась возможность поворотов относительно связей $P-C_{sp^3}$ и $C_{sp^3}-C_{sp^3}$, которые приводят к расположению алкильных фрагментов вблизи фосфорильной связи.

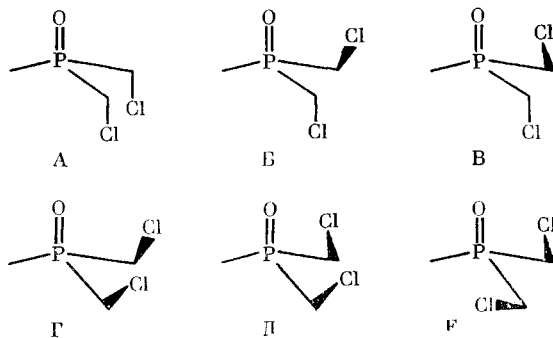
В литературе имеются более определенные данные о конформационном равновесии соединений с двумя алкильными группами при атоме фосфора. Так, подробный анализ ИК-спектров соединений типа $ClP(O)Alk_2$, где $Alk=CH_3$ (LXXIII), C_2H_5 (LXXIV), C_3H_7 (LXXV), *изо*- C_3H_7 (LXXVI), C_4H_9 (LXXVII), *втор*- C_4H_9 (LXXVIII), C_5H_{11} (LXXIX) [88] позволил выделить одиночную полосу ν_{P-Cl} в случае (LXXIII) и дублет — для (LXXIV)—(LXXIX). Исчезновение одной из составляющих дублета в спектре твердого (LXXIV) и перераспределение интенсивностей полос в спектре при изменении температуры жидких (LXXIV)—(LXXVIII) свидетельствует в пользу существования смеси конформеров; по порядку величины разности внутренних энергий должны составлять $\sim 0,4$ ккал/моль.

При определении структуры подобных сложных систем достаточно эффективными оказались электрические методы. Так, для диэтилпропинилфосфиноксида $(C_2H_5)_2P(O)C\equiv C(CH_3)$ (LXXX) использование дипольных моментов и констант Керра показало, что связи $C-CH_3$ этильных групп находятся только в *гош*-положении к связи $P=O$ [89].

Ввиду большого числа возможных конформационных равновесий и малого объема достоверного материала, в настоящее время нельзя сделать однозначных выводов о конформационном составе рассмотренной группы соединений.

2. Производные с двумя и тремя галогенметильными группами

В [90] обсуждается структура окиси метил(дихлорметил)фосфина $CH_3P(O)(CH_2Cl)_2$ (LXXXI) и хлорангидрида дихлорметилтиофосфиновой кислоты $ClP(S)(CH_2Cl)_2$ (LXXXII) на основе данных колебательной спектроскопии, дипольных моментов и эффекта Керра. Было установлено, что в молекулах этих соединений каждая из связей $C-Cl$ может иметь *транс*- или одну из двух возможных *гош*-ориентаций (g_1 — в сторону метила, g_2 — в сторону хлорметильной группы), т. е. всего возможно шесть пространственно несовместимых конформаций:



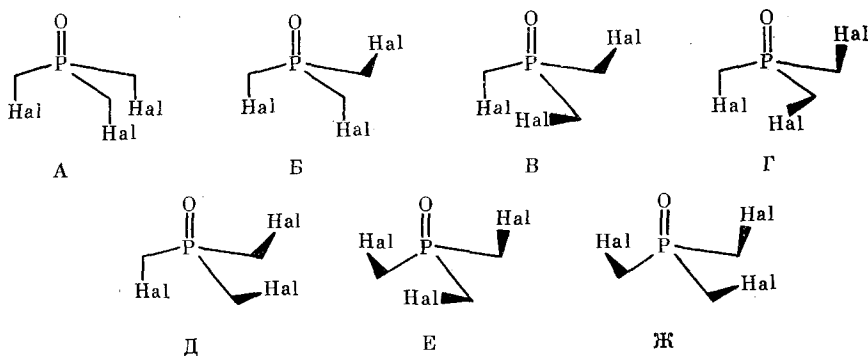
В разбавленном растворе (LXXXI) в CCl_4 было обнаружено равновесие двух конформеров с преобладанием менее полярного (0,7 : 0,3).

Исходя из значений измеренных величин дипольного момента и констант Керра, был сделан вывод о том, что в равновесии участвует малополярная форма А, а также одна или несколько форм (Б, В или Г), имеющих положительные константы Керра. Этот вывод был подтвержден с помощью построения графика зависимости квадрата дипольного момента от константы Керра, причем со спектральными данными наилучшим образом согласовывались равновесия $A \rightleftharpoons Б$ и $A \rightleftharpoons В$. Найденная структура оказалась сопоставимой с описанной ранее структурой аналога этого соединения с одной хлорметильной группой, а именно более предпочтительной оказалась *транс*-ориентация связей $P=O$ и $C-Cl$.

Замещение фосфорильного кислорода на серу и CH_3 -группы на хлор (соединение (LXXXII)) приводит к значительной стабилизации одной из наименее полярных форм (А или Б); при этом доля более полярной структуры (вероятнее всего, В) не превышает 10%.

Для того чтобы проследить изменение пространственной структуры соединений при замене атома галогена в галогенметильной группе, были изучены окиси метил(дибромметил)фосфина $CH_3P(O)(CH_2Br)_2$ (LXXXIII) и метил(диодметил)фосфина $CH_3P(O)(CH_2I)_2$ (LXXXIV) на основе комплексного исследования ИК-, КР- и ПМР-спектров, дипольных моментов и эффекта Керра [91]. Было установлено, что замена атомов хлора на бром и йод в галогенметильных группах приводит к довольно заметному изменению структуры молекул. Для соединений с двумя бром- и йодметильными группами конформация с *транс*-ориентацией обеих связей $C-Hal$ не участвует в равновесии. Наиболее устойчивой оказалась форма с *транс-гош*-расположением связей $C-Hal$, в которой атомы галогена отстоят далеко друг от друга, что исключает стерические препятствия, и в то же время вследствие электростатического взаимодействия одна связь $C-Hal$ находится в *транс*-положении по отношению к $P=O$ -группе.

Наиболее интересными, но одновременно и сложными, являются молекулы, в которых к атому фосфора присоединены три нерегулярные в конформационном отношении группы. В молекулах окисей *трис*(галогенметил)фосфина каждая из связей $C-Hal$ может иметь или *транс*-, или одну из *гош*-ориентаций по отношению к фосфорильной группе, т. е. возможно существование семи конформаций:



Проведен анализ конформационного равновесия для *трис*(хлорметил)фосфиноксида $(CH_2Cl)_3P(O)$ (LXXXV) [92]. ИК-Спектры этого соединения свидетельствовали о наличии в неполярных растворах равновесия двух конформеров (в отношении 0,7 : 0,3) с преобладанием менее полярного из них. Сравнение экспериментальных и вычисленных значений дипольных моментов и констант Керра графическим методом позволило установить, что в преобладающем конформере все три связи $C-Cl$ находятся в *транс*-положении относительно связи $P=O$ (структура А), а в менее энергетически выгодном — в *гош*-положении, причем все они повернуты в одну сторону (структура Е). В принципе этот результат согласуется с данными, полученными для окисей фосфинов с одной или двумя хлорметильными группами. Интересно отметить,

что найденное для *трис*(хлорметил)фосфиноксида равновесие соответствует кооперативному переходу всех трех атомов хлора из *транс-транс-транс*- в *гош-гош-гош*-положение.

При аналогичном исследовании окисей *трис*(бромметил)фосфина $(\text{CH}_2\text{Br})_3\text{P}(\text{O})$ (LXXXVI) и *трис*(йодметил)фосфина $(\text{CH}_2\text{I})_3\text{P}(\text{O})$ (LXXXVII) обнаружено преобладание структуры Б в случае трех бромметильных групп, что указывает на значительную роль в конформационном равновесии не только пространственных, но и электростатических взаимодействий сильных диполей $\text{P}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{Br}$. Последующая замена атомов брома на йод привела к вытеснению из равновесия конформера с *транс-транс*-ориентацией связей $\text{P}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{Hal}$. В этом случае преобладающей оказалась *гош-гош-гош*-структура (Е).

Таким образом, на примере соединений с несколькими галогенметильными группами удалось отчетливо проследить влияние двух внутримолекулярных эффектов (стерических и электростатических взаимодействий несвязанных атомов) на структуру производных этого ряда соединений. Реализующееся равновесие в случае окиси *трис*(хлорметил)фосфина свидетельствует о примерно одинаковом влиянии двух указанных выше факторов: *транс-транс-транс*-структура является результатом кулоновского отталкивания дипольных моментов групп $\text{P}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{Cl}$, *гош-гош-гош*-структура обусловлена стерическими взаимодействиями. В случае соединений с йодметильными группами преобладают стерические взаимодействия, поэтому в преимущественной конформации наблюдается *гош-гош-гош*-расположение связей $\text{P}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{I}$.

3. Две и три винильные или фенильные группы при фосфоре

Структура соединения $\text{ClP}(\text{O})(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ (LXXXVIII) исследовалась электронографическим методом [67]. В этой работе не было получено полного совпадения между экспериментальными и расчетными данными, однако авторы сделали вывод о том, что преобладает конформер с промежуточным между *цис*- и *гош*-расположением групп $\text{C}=\text{C}$ и $\text{P}=\text{O}$ (что соответствует модели с симметрией C_2 и двугранными углами, близкими к 35°). Отклонение от строго заслоненного расположения этих групп, возможно, связано с взаимодействием *p*-орбиталей винильных групп. Очевидно, для решения вопроса о структуре соединения (LXXXVIII) необходимо более детальное его изучение с привлечением других независимых методов.

Материал по пространственной структуре соединений, содержащих два и три фенильных кольца при фосфоре, можно разделить на три группы: результаты рентгеноструктурного анализа, исследования в растворах и теоретические конформационные расчеты.

Рентгеноструктурный анализ использовался для изучения дифенилфосфиновой кислоты $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ (LXXXIX) [93, 94], дифенилфосфорильных спиртов: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ (XC) [95], $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ (XCI) [96] и $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2(\text{o}=\text{OHC}_6\text{H}_5)$ (XCII) [97], окисей трифенилфосфина $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{O})$ (XCIII) [98–100], *n*-хлорфенилдифенилфосфина $(n\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)$ (XCIV) [101], три(*o*-толил)фосфина $(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}(\text{O})$ (XCV), тиоокисей три(*o*-толил)фосфина $(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}(\text{S})$ (XCVI) [102, 103] и три(*m*-толил)фосфина $(\text{m-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}(\text{S})$ (XCVII) [103] и селеноокиси три(*o*-толил)фосфина $(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}(\text{Se})$ (XCVIII) [102, 103]. Для всех перечисленных производных установлено скошенное в различной степени расположение плоскостей бензольных колец относительно плоскости $\text{X}=\text{P}-\text{C}$ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$), однако причина этого не выяснена. Из результатов рентгеноструктурного анализа двух кристаллических модификаций соединения (XCIII) видно, что при полиморфном превращении происходит достаточно заметное изменение конформации, т. е. налицо влияние кристаллической упаковки. Однако степень ответственности эффектов кристаллического поля за неэквивалентность бензольных колец трудно определить без надежной информации о структуре молекул в жидкой фазе

и в растворах. Практически во всех работах, содержащих данные по строению рассматриваемых соединений в растворах, предполагается, что каждое из трех бензольных колец при фосфоре повернуто на один и тот же угол [104, 105]. Методами дипольных моментов и эффекта Керра было найдено, что угол их поворота равен 60° [104] или 55° [105] для (XCIII) и 62° — для $(C_6H_5)_3P(S)$ (XCIX) [104]. Аналогичные результаты были получены также для нескольких замещенных окисей триарилфосфинов общей формулы $(X-C_6H_4)_3P(O)$, где $X=n-Cl(C)$, $m-Cl(CI)$, $n-CH_3(CII)$, $m-CH_3(CIII)$ [105]. Однако в ЯМР-спектрах полностью фторированной окиси трифенилфосфина наблюдается уширение сигналов атомов фтора, находящихся в *мета*-положении [106], что не согласуется с результатами работ [104, 105].

Те же проблемы возникают и при рассмотрении соединений с двумя фенильными кольцами при фосфоре. В [76] согласно данным по измерению дипольных моментов и констант Керра для окиси метилдифенилфосфина $(C_6H_5)_2P(O)CH_3$ (CIV), двугранный угол фенильных колец и группы $P=O$ равен 58° . Несколько иные результаты для аналогичных соединений были получены в [89, 107, 108]. Авторы работы [107] для $(C_6H_5)_2P(O)CCl_3$ (CV), $(n-CH_3C_6H_4)_2P(O)CCl_3$ (CVI), $(n-ClC_6H_4)_2P(O)CCl_3$ (CVII) рассмотрели уже два типа поворотов: симметричный ($\varphi_1 = -\varphi_2$) и антисимметричный ($\varphi_1 = \varphi_2$). Полученные значения двугранных углов равны 15° и согласуются с симметричным вращением. В случае $(C_6H_5)_2P(O)CN$ (CVIII) данные по дипольным моментам и константам Керра свидетельствовали о реализации структуры, в которой плоскости бензольных колец практически параллельны связи $P=O$ [108]. Таким образом, по мнению авторов [108], присоединение сильной электроноакцепторной нитрильной группы к атому фосфора не сказывается на конформационном поведении фенильных групп и не находит проявления во внутримолекулярных электронных взаимодействиях с участием атома фосфора. Для соединения же $(C_6H_5)_2P(O)C\equiv C-CH_3$ (CIX) экспериментальные данные по константам Керра согласовываются с представлением о конформации, в которой плоскости фенильных радикалов близки к заслоению этинильной группы. В этом случае авторы [108] сделали вывод, что стабилизирующим фактором является взаимодействие сопряженных систем ароматических фрагментов с тройной связью.

В [109] была сделана попытка оценить стереохимические свойства соединений (CIV) и $(C_6H_5)_2P(O)H$ (CX) с помощью найденной в [110] зависимости между отношением интенсивностей симметричных и асимметричных колебаний в ИК-спектрах и углом между векторами поляризации внеплоскостных колебаний. Соотношения подобного рода могли бы быть полезными при изучении пространственной структуры сложных соединений, однако до тех пор, пока не проверена их универсальность, к ним надо относиться с осторожностью.

Помимо экспериментальных работ для отдельных представителей рассматриваемой группы соединений выполнены теоретические конформационные расчеты. В рамках метода атом-атомных потенциальных функций проведен расчет для (CIV), показавший предпочтительность скошенного состояния фенильных колец при фосфоре по отношению к плоскости $O=P-C-S$ [111].

Для хлорангидрида дифенилфосфиновой кислоты $(C_6H_5)_2P(O)Cl$ (CXI) также в рамках атом-атомного подхода исследована [77] зависимость конформационной энергии от углов внутреннего вращения фенильных колец относительно связей $P-C_6H_5$ с одновременной оптимизацией длин связей и валентных углов при атоме фосфора. Расчет показал, что наиболее устойчивыми в рассматриваемом приближении являются два конформера с разностью внутренних энергий, равной 0,3 ккал/моль. Для одного конформера получены значения $\varphi_1 = 10^\circ$ и $\varphi_2 = 76^\circ$, а для второго — значения $\varphi_1 = 30^\circ$ и $\varphi_2 = 15^\circ$. Следует отметить, что конформации с одинаковыми значениями угла разворота бензольных колец ($\varphi_1 = \varphi_2$), лежащими в интервале $10-40^\circ$, незначительно отличаются

ся по энергиям от указанных выше структур ($\sim 0,5$ ккал/моль). Поэтому сохраняется возможность реализации целого набора состояний молекулы соединения (СХІ) как с одинаковыми, так и с неодинаковыми углами поворота плоскостей бензольного кольца в пределах от 10 до 40° .

Основываясь на экспериментальном материале по изучению соединений, содержащих две или три фенильные группы при атоме фосфора, следует сделать вывод о трудности получения достоверных результатов относительно ориентации плоскости бензольного кольца для рассматриваемых соединений, находящихся в растворе. Использование метода колебательной спектроскопии в настоящем случае осложнено наличием в спектрах значительного количества полос, относящихся к бензольному кольцу. Данные же, полученные с помощью электрических методов (в частности, эффекта Керра), несмотря на хорошую чувствительность этих методов, нельзя считать достаточно точными вследствие ограниченности имеющихся сведений о форме изменения анизотропии поляризуемости бензольных колец под влиянием электронных эффектов в процессе заторможенного внутреннего вращения относительно связей $P-C_{sp^2}$.

V. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ С РАЗЛИЧАЮЩИМИСЯ НЕРЕГУЛЯРНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ ПРИ ФОСФОРЕ

Конформационный анализ соединений с различающимися нерегулярными заместителями при фосфоре, несомненно, является еще более сложным по сравнению с исследованием соединений, имеющих одинаковые группы. Это связано как со снятием вырождения и, следовательно, увеличением числа отличающихся по свойствам конформеров, так и с принципиальной возможностью стабилизации тех структур, которые можно было не рассматривать в случае производных с одинаковыми группами вследствие их нестабильности. Поэтому использование какого-либо одного физического метода при конформационном анализе рассматриваемого ряда соединений может привести к ошибочным выводам.

Так, например, в [34] обсуждаются ПМР-спектры соединений (I), (III)–(V), $CH_3(C_6H_5)_2P(O)Cl$ (СХІІ), $C_2H_5(C_6H_5)_2P(O)Cl$ (СХІІІ), *изо*- $C_3H_7(C_6H_5)_2P(O)Cl$ (СХІV). В отличие от (СХІІ) и (СХІІІ) в (СХІV) наблюдался дублет на частоте ν_{CH_3} . Авторы [34] объяснили этот факт наличием конформационного равновесия, однако слияния сигналов не происходило даже при значительном повышении температуры. По-видимому, наблюдаемая спектральная картина объясняется не существованием поворотной изомерии, а проявлением неучтенной авторами работы [34] магнитной неэквивалентности, обуславливающей для метильных групп соединения (СХІV) спектры типа АВХ, а не A_2X . Именно такая интерпретация дана в [112] для протонов хлорметильной группы соединения $(CH_3)_2NP(O)Cl(CH_2Cl)$ (СХV).

При стереохимическом исследовании кетофосфонатных соединений в основном применялся метод колебательной спектроскопии. В [113] указано, что для соединений общей формулы $(C_2H_5O)_2P(O)C(O)(CH_2)_nCH_3$, где $n=10$ (СХVІ), 12 (СХVІІ), 14 (СХVІІІ) и 16 (СХVІХ), полоса $\nu_{C=O}$ является одиночной. Аналогичные выводы были сделаны на основании спектров КР соединения $(C_2H_5O)_2P(O)C(O)C_6H_5$ (СХХ) [114] и ИК-спектров соединения $(C_2H_5O)_2P(O)C(O)CH_3$ (СХХІ) [115], а также целой группы соединений общей формулы $(R'O)_2P(O)C(O)R$, где $R=CH_3$, $R'=C_2H_5$ (СХХІІ), $R=C_2H_5$, $R'=C_2H_5$ (СХХІІІ), $R=$ *изо*- C_3H_7 , $R'=C_2H_5$ (СХХІV), $R=$ *трет*- C_4H_9 , $R'=C_2H_5$ (СХХV), $R=C_4H_7$, $R'=C_2H_5$ (СХХVІ), $R=C_5H_9$, $R'=C_2H_5$ (СХХVІІ), $R=C_6H_{11}$, $R'=CH_3$ (СХХVІІІ), $R=C_6H_{11}$, $R'=C_2H_5$ (СХХІХ) и $R=C_6H_{11}$, $R'=$ *изо*- C_3H_7 (СХХХ) [116]. Однако в [117] указывается два интервала проявления $\nu_{C=O}$ ($1656-1666$ и $1698-1700$ cm^{-1}) для 33 разнообразных соединений общей формулы $R(R''O)P(O)C(O)R'$, где $R=C_2H_5$, C_6H_5 , $n-CH_2C_6H_4$, $n-ClC_6H_4$, $R'=C_6H_5$, CH_3 , $n-CH_2C_6H_4$, $n-ClC_6H_4$, $R''=CH_3$, C_2H_5 , C_3H_7 , *изо*- C_4H_9 .

В [118] приведен подробный материал по ИК- и ПМР-спектрам соединений $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (СХХХI), $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (СХХХII) и $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ (СХХХIII). Были получены ИК-спектры для соединений в различных фазовых состояниях, в растворах различной полярности, с варьированием температуры. На основании вида полосы, характеризующей поглощение карбонильной группы, был сделан вывод о реализации парного конформационного равновесия для (СХХI), (СХХХII) и о стабилизации одного конформера в (СХХХIII). Однако в работе [81] для (СХХХI) вновь отмечена только одиночная полоса $\nu_{\text{C}=\text{O}}$. При специальном исследовании в [82] было указано, что, по-видимому, появление второй полосы $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ с максимумом при 1710 см^{-1} обусловлено примесью продуктов разложения. В ИК-спектре свежеприготовленного и очищенного образца (СХХХI) не наблюдается расщепления полосы $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ в жидкой пленке и в растворе CCl_4 , в то время как добавление следов уксусной кислоты к образцу приводит к появлению второй полосы поглощения при 1710 см^{-1} . В [82] отдано предпочтение трансориентации $\text{P}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{O}$ -связей.

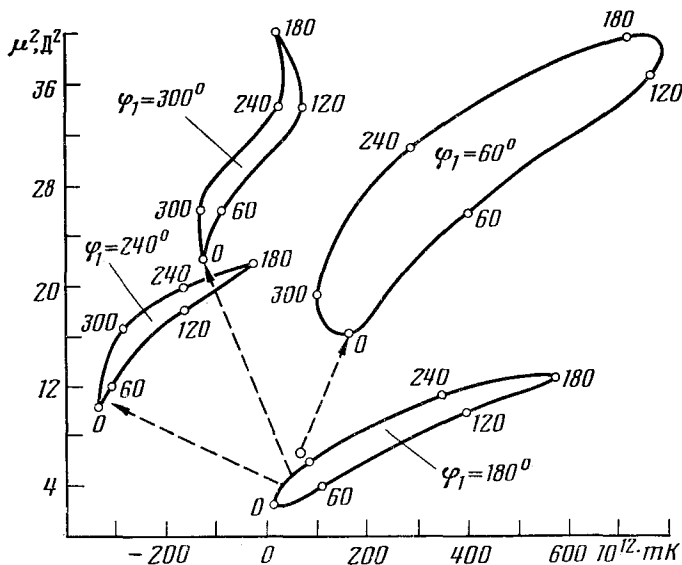


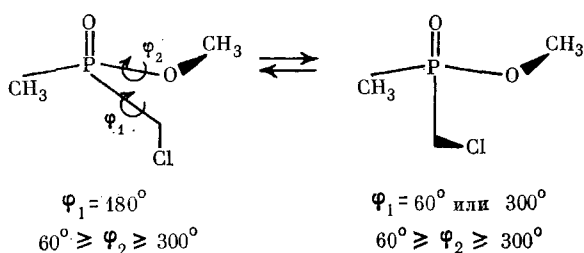
Рис. 2. Графическое сопоставление данных по дипольным моментам и константам Керра для $\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{O})\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{Cl}$ (CXL) [121]

Однако в ряде случаев большая чувствительность отдельных физических методов к заторможенному внутреннему вращению позволяет получить достаточно определенные результаты даже при использовании только одного метода для изучения конформации сложных соединений. Так, значительная полярность связей $\text{P}=\text{O}$ и $\text{C}\equiv\text{N}$ дает возможность идентифицировать их взаимное расположение в пространстве [61]. В [119] был использован метод дипольных моментов для изучения пространственной структуры соединений общей формулы $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})\text{P}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$, где $\text{X}=\text{H}$ (СХХХIV), $n\text{-NO}_2$ (СХХХV), $n\text{-Cl}$ (СХХХVI), $n\text{-OCH}_3$ (СХХХVII), $n\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ (СХХХVIII) и $m\text{-NH}_2$ (СХХХIX). Жесткость фрагмента $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})$ позволила судить об ориентации фосфорильной и винильной связей и, таким образом, об их электронном взаимодействии. Ряд других примеров такого подхода к конформационному исследованию изложен в обзоре [120].

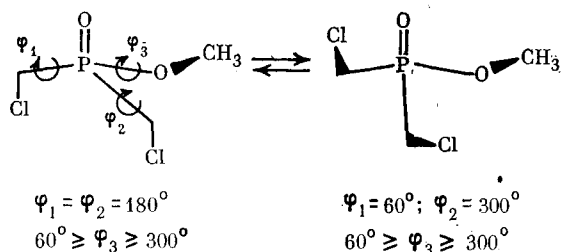
Тем не менее для идентификации пространственной структуры фосфорорганических соединений с различающимися заместителями больше, чем в других случаях, требуется комплексное физико-химическое исследование. Такое исследование проведено при изучении эфира метил(хлорметил)фосфиновой кислоты $\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{O})\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{Cl}$ (CXL)

[121]. Использовались данные колебательной и ПМР-спектроскопии, исследования дипольных моментов, эффекта Керра. При учете возможных поворотов обеих групп с шагом в 60° можно представить возникновение 36 структур. Однако все структуры, в которых наблюдается заслонение связей $P=O$ и $C-Cl$, $P-S$ и $C-Cl$, $P-S$ и $O-CH_3$, можно исключить из рассмотрения, согласно предыдущему материалу данного обзора и выводам работы [63]. Колебательные спектры показали, что в разбавленных растворах в CCl_4 соединение (CXL) существует в виде смеси двух конформеров с заметным преобладанием ($\sim 90\%$) менее полярной формы.

В этих же условиях были оценены экспериментальные данные по дипольным моментам и эффекту Керра [121]. На рис. 2 сопоставлены рассчитанные значения квадратов дипольных моментов и констант Керра при полном внутреннем повороте относительно связи $P-O$ и четырех фиксированных положениях групп $P=O$ и $C-Cl$ (углы между связями $P=O$ и $C-Cl$ равны $60, 180, 240$ и 300°). Точка, соответствующая эксперименту, располагается вблизи замкнутой кривой, отвечающей набору конформаций с *транс*-ориентацией связей $P=O$ и $C-Cl$, что свидетельствует о преобладании в равновесии конформера с *транс*-расположением связи $C-Cl$. Ориентация связи $O-CH_3$ этого конформера может соответствовать *цис*- или *гош*-расположению. Пространственная структура второго конформера — партнера по равновесию в данном случае не может быть определена с большой достоверностью вследствие его малых количеств. Однако данные по ПМР-спектрам позволяют предположить существование равновесия следующих конформеров:



Аналогичное исследование проведено для серии алкиловых эфиров бис(хлорметил)фосфиновой кислоты общей формулы $(CH_2Cl)_2P(O)OR$, где $R=CH_3$ (CXL I), C_2H_5 (CXL II), $CH_2=CH=CH_2$ (CXL III), *изо*- C_3H_7 (CXL IV) и C_4H_9 (CXL V) [121]. Комплексное использование различных физических методов дало возможность идентифицировать пространственную структуру столь сложных соединений, для которых в неполярной среде реализуется равновесие:



При сопоставлении пространственной структуры рассмотренного в этом разделе ряда соединений с более простыми родственными соединениями (IX) — (XXVIII) со связями $P-C_{alk}$ можно отметить преобладание *транс*-ориентации связей $P=O$ и $C-Cl$ во всех изученных фосфорильных соединениях с группой (группами) CH_2Cl и малыми по объему заместителями при фосфоре. Установленная «цисоидная» ($60^\circ \geq \varphi \geq 300^\circ$) ориентация связей $P=O$ и $O-Alk$ является общей для эфиров.

фосфорных кислот. Таким образом, пространственная структура изученных соединений с различающимися заместителями при фосфоре вполне соответствует структуре родственных производных с одной нерегулярной группой и не обнаруживает каких-либо новых внутримолекулярных эффектов. Следовательно, выявленные ранее закономерности для молекул с одинаковыми группами вполне объясняют структуру фосфорильных соединений с различающимися заместителями.

* * *

Из представленного в обзоре материала следует вывод о том, что к настоящему времени накоплена довольно обширная и вполне определенная информация по заторможенному внутреннему вращению относительно связи фосфор — углерод. Современные представления о природе различных внутримолекулярных эффектов часто дают возможность *a priori* найти преимущественную конформацию еще не изученного соединения. Однако для дальнейшего успешного конформационного исследования рассмотренного класса соединений, содержащих $P=O$ -группу, необходимо уделять внимание следующим проблемам: 1) получению количественных данных о барьерах внутреннего вращения; 2) совершенствованию и широкому использованию схемы комплексного применения максимально возможного набора независимых физико-химических характеристик; 3) оценке пространственной структуры соединений в водных средах.

Количественную информацию о барьерах внутреннего вращения можно получить при использовании микроволновой и ЯМР-спектроскопии. Однако трудности экспериментального и теоретического характера существенно ограничивают использование этих методов для обсуждаемого класса соединений. В этом случае особую значимость приобретает сочетание методов колебательной спектроскопии и газовой электронографии, позволяющее на основе значений торсионных частот в спектрах и установленных геометрических параметров молекул судить о характере изменения потенциальной энергии в процессе заторможенного внутреннего вращения.

Из анализа данных, относящихся к группе соединений с различающимися нерегулярными заместителями, видно, что в случае сложных органических соединений применение какого-либо одного метода не в состоянии привести к надежному решению конформационной задачи. Увеличение числа используемых физико-химических параметров дает возможность проведения анализа совместимости характеристик конформационных равновесий с экспериментальными данными. При условии соответствия числа уравнений, связывающих экспериментальные и теоретически рассчитанные физико-химические характеристики, числу возможных конформеров можно получить строгое решение конформационной задачи [52]. Для сложных систем, очевидно, весьма перспективным в этом случае является использование возможностей метода спектроскопии ЯМР на различных ядрах.

Следует также отметить, что приведенные в обзоре результаты относятся к газообразному, жидкому (включая растворы в неполярных и полярных растворителях) или кристаллическому состоянию молекул. Для обсуждения проблемы физиологической активности соединений необходимы сведения об их пространственной структуре в водных растворах. Для рассмотренного в данном обзоре класса соединений такие данные отсутствуют. Недавно нами получены ИК-спектры водных растворов фосфорильного соединения с галогенметильной группой с использованием Фурье-спектрометра IFS-113. Оказалось, что в воде соотношение конформеров с *транс*- и *гош*-ориентацией связей $P=O$ и $C-Ha1$ (0,4 : 0,6) существенно отличается от соотношения в неполярной среде (CCl_4 , 0,9 : 0,1). Приведенный пример указывает на необходимость детального изучения конформационного состояния соединений в водной среде. Во всяком случае, пренебрежение влиянием водной среды на сте-

реохимию при отборе структурных элементов, ответственных за физиологическую активность данного класса соединений, может привести к ошибочным построениям.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабачник М. И., Медведь Т. Я., Дятлова Н. М., Рудомин М. В. Успехи химии, 1974, т. 49, с. 1554.
2. Уильямс Д. Металлы жизни. М.: Мир, 1975.
3. Неорганическая биохимия/Под ред. Г. Эйхгорн. М.: Мир, 1978, т. 1.
4. Кабачник М. И., Дашевский В. Г., Медведь Т. Я., Баранов А. П. Теор. exper. химия, 1977, т. 13, с. 335.
5. Дашевский В. Г., Баранов А. П., Медведь Т. Я., Кабачник М. И. Там же, 1977, т. 13, с. 340.
6. Дашевский В. Г., Баранов А. П., Медведь Т. Я., Кабачник М. И. Там же, 1978, т. 14, с. 488.
7. Хайкин Л. С., Вилков Л. В. Успехи химии, 1971, т. 40, с. 2174.
8. Khaikin L. S., Vilkov L. V. Topics in Current Chemistry, Berlin: Springer, 1975, v. 53, p. 25.
9. Вилков Л. В., Мاستрюков В. С., Садова Н. И. Определение геометрического строения свободных молекул. Л.: Химия, 1978, с. 173.
10. Бокий Н. Г., Стручков Ю. Т., Калинин А. Е., Андрианов В. Г., Сальникова Т. Н. В кн.: Кристаллохимия, т. 12 (Итоги науки и техн. ВИНТИ АН СССР). М., 1977, с. 56.
11. Аршинова Р. П. Успехи химии, 1977, т. 46, с. 1544.
12. Наумов В. А., Семашко В. Н. Ж. Структ. химии, 1971, т. 12, с. 317.
13. Gerding H., Maarsen J. W. Rec. trav. chim. Pays-Bas., 1957, v. 76, p. 481.
14. Quinchon J., Le Sech M., Gryszkiewick E. Bull. Soc. chim. France, 1961, p. 735.
15. Quinchon J., Le Sech M., Monard C. Bull. Soc. chim. France, 1961, p. 1086.
16. Thomas L. C., Chittenden R. A. Spectrochim. Acta, 1965, v. 21, p. 1905.
17. King S. T., Nyquist R. A. Ibid., 1970, v. 26A, p. 1481.
18. Durig J. R., Bloock F., Levin J. W. Ibid., 1965, v. 21, p. 1105.
19. Durig J. R., Casper J. M. J. Phys. Chem., 1971, v. 75, p. 1956.
20. Griffiths J. E. Spectrochim. Acta, 1965, v. 21, p. 1135.
21. Канлиф А. В. В кн.: Внутреннее вращение молекул/Под ред. В. Д. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1977, с. 182.
22. Аллен Дж., Фьюстер С. Там же, с. 211.
23. Christol C., Christol H. J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1965, v. 62, p. 246.
24. Steger E., Kuntze M. Spectrochim. Acta, 1967, v. 23A, p. 2189.
25. Geiseler G., Bindernagel K. O., Fruwert J. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1967, B. 71, S. 478.
26. Пудовик А. Н., Курашин И. Я., Ремизов А. Б., Муратова А. А., Мананов Р. А. Ж. общ. химии, 1974, т. 44, с. 44.
27. Шагидуллин Р. Р., Вандюкова И. И., Нуретдинов И. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 801.
28. Фишман А. И., Ремизов А. Б. Опт. и спектр., 1975, т. 38, с. 858.
29. Мумжиева Н. Г. Автореф. дис. на соискание уч. степ. канд. хим. наук. Казань: Казанский гос. ун-т, 1977.
30. Раевский О. А., Мумжиева Н. Г., Зябликова Т. А., Верещагин А. Н., Грицаев Е. И., Гилязов М. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 614.
31. Schmutzler R., Reddy G. S. Z. Naturforsch., 1965, B. 20b, S. 832.
32. Nixon J. F., Schmutzler R. Spectrochim. Acta, 1966, v. 22, p. 565.
33. Bushweller C. H., Brunelle J. A. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 5949.
34. Siddall T. H., Prohaska C. A. Ibid., 1962, v. 84, p. 2502.
35. Цветков Е. Н., Семин Г. К., Бабушкина Т. А., Лобанов Д. И., Кабачник М. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 2375.
36. Семин Г. К., Бабушкина Т. А. Теор. exper. химия, 1968, т. 4, с. 835.
37. Попов Е. М., Мастрюкова Т. А., Родионова Н. П., Кабачник М. И. Ж. общ. химии, 1959, т. 29, с. 1998.
38. Hooge F. N., Christen P. J. Rec. trav. chim., 1958, v. 77, p. 911.
39. Holmes R. R., Fild M. Spectrochim. Acta, 1971, v. 27A, p. 1537.
40. Steger E., Rehak J., Fallus H. Z. phys. Chem., 1965, B. 229, S. 110.
41. Nyquist R. A. Appl. Spectrosc., 1968, v. 22, p. 452.
42. Хайкин Л. С., Вилков Л. В., Васильев А. Ф., Мельников Н. Н., Тулякова Т. Ф., Анашкин М. Г. Докл. АН СССР, 1972, т. 203, с. 1090.
43. Пацановский И. И., Ишмаева Э. А., Левин Я. А., Гилязов М. М., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, с. 985.
44. Раевский О. А., Халитов Ф. Г., Верещагин А. Н., Ветлужских И. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 2446.
45. Раевский О. А., Мумжиева Н. Г., Аношина И. П., Тейтельбаум Б. Я. Там же, 1980, с. 930.
46. Раевский О. А., Мумжиева Н. Г., Александрова Н. А., Гайнуллина Р. Г. Там же, 1977, с. 797.
47. Vaida E., Kalonets M., Hargittai J., Sroke S. J. Molec. Struct., 1976, v. 35, p. 235.
48. Раевский О. А., Халитов Ф. Г., Донская Ю. А., Шермергорн И. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 795.

49. *Exner O., Jchlicka V.* Collection, 1965, v. 30, p. 639.
50. Раевский О. А., Халитов Ф. Г., Мумжиева Н. Г., Гилязов М. М., Закиров Д. У., Сафин И. А., Аганов А. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 2701.
51. Мумжиева Н. Г., Александрова Н. А., Верещагин А. Н., Раевский О. А. Там же, 1977, с. 2355.
52. *Raevsky O. A., Vereshchagin A. N., Mumzhieva N. G., Ziablikova T. A., Alexandrova N. A. J.* Molec. Structure, 1977, v. 36, p. 399.
53. Раевский О. А., Мумжиева Н. Г., Зябликова Т. А., Александрова Н. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 838.
54. *Altona C., Buys. H. R., Hageman H. J., Havinga E.* Tetrahedron, 1967, v. 23, p. 2265.
55. Верещагин А. Н., Нуретдинова О. Н., Никонова Л. З., Арбузов Б. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 758.
56. Раевский О. А., Верещагин А. Н. Вопросы стереохимии, 1972, т. 2, с. 38.
57. Раевский О. А. Диссертация на соискание уч. степ. докт. хим. наук, Ростов-на-Дону, Ростовский гос. ун-т, 1977.
58. Раевский О. А., Мумжиева Н. Г., Крон Т. Е., Цветков Е. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 1292.
59. Раевский О. А., Мумжиева Н. Г. Там же, 1981, с. 1822.
60. Ишмаева Э. А., Пудовик А. Н., Верещагин А. Н. Там же, 1970, с. 2790.
61. Раевский О. А., Донская Ю. А., Халитов Ф. Г., Антохина Л. А. Там же, 1973, с. 1339.
62. Арбузов Б. А., Аршинова Р. П., Раевский О. А., Верещагин А. Н. Там же, 1974, с. 5.
63. Раевский О. А. Вопросы стереохимии, 1976, т. 5, № 1, с. 69.
64. Ремизов А. Б., Гареев Р. Д., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1974, т. 44, с. 1863.
65. Ишмаева Э. А., Зимин М. Г., Галеева Р. М., Пудовик А. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 538.
66. Ишмаева Э. А., Гареев Р. Д., Ястребова Г. Е., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1972, т. 42, с. 73.
67. Наумов В. А., Шайдуллин С. А. Ж. структ. химии, 1976, т. 17, с. 304.
68. Зверев В. В., Виллем Я. Я., Ермолаева Л. В., Лисина А. Ф. Докл. АН СССР, 1979, т. 246, с. 1368.
69. Зверев В. В., Виллем Я. Я., Исламов Р. Г., Китаев Ю. П. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 1737.
70. Беркова Г. А., Захаров В. И., Ионин Б. И., Петров А. А. Там же, 1978, т. 48, с. 66.
71. Батуев М. И., Шмонина Л. И., Матсеева А. Д., Шостаковский М. Ф. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1961, с. 513.
72. Вилков Л. В., Садова Н. И., Зильберг И. Ю. Ж. структ. химии, 1967, т. 8, с. 528.
73. *Magnasco V.* Nuovo Cimento, 1962, v. 24, s. 425.
74. Ремизов А. Б., Курамыш И. Я. Ж. прикл. спектроскоп., 1974, т. 20, с. 324.
75. Раевский О. А., Верещагин А. Н., Донская Ю. А., Малахова И. Г., Сухоруков Ю. И., Цветков Е. Н., Кабачник М. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 2243.
76. Булгаревич С. Б., Гончарова Л. В., Козаченко П. Н., Швеиц А. А., Осипов О. А. Ж. структ. химии, 1981, т. 22, с. 157.
77. Раевский О. А., Умарова И. О., Цветков Е. Н. Теор. эксперим. химия, 1983, т. 19, с. 87.
78. Бочвар Д. А., Гамбарян Н. П., Эпштейн Л. М. Успехи химии, 1976, т. 45, с. 1316.
79. Костяновский Р. Г., Якишин В. В., Зимонт С. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 1398.
80. *Kostyanovsky R. G., Yakshin V. V., Zimont S. L.* Tetrahedron, 1968, v. 24, p. 2295.
81. Ласкорин Б. Н., Якишин В. В., Сокальская Л. И. Ж. общ. химии, 1972, т. 42, с. 1261.
82. Ласкорин Б. Н., Якишин В. В., Сокальская Л. И. Там же, 1974, т. 44, с. 1716.
83. *Van Meerssche M., Leonard A.* Acta Cryst., 1959, v. 12, p. 1053.
84. *Durig J. R., Di Yorio J. S., Wertz D. W. J.* Molec. Spectr., 1968, v. 28, p. 444.
85. Боровиков Ю. Я., Рыльцев Е. В., Болдескул И. Е., Феценко Н. Г., Маковский Ю. П., Егоров Ю. П. Ж. общ. химии, 1970, т. 40, с. 1957.
86. Рыльцев Е. В., Коваль В. Г., Семеней В. Я., Егоров Ю. П. Теор. эксперим. химия, 1974, т. 10, с. 637.
87. Рыльцев Е. В., Коваль В. Г., Семеней В. Я., Егоров Ю. П. Там же, 1974, т. 10, с. 347.
88. *Blasse G.* Rec. trav. chim., 1965, v. 84, p. 867.
89. Ишмаева Э. А., Верещагин А. Н., Хусаинова Н. Г., Бредихина З. А., Пудовик А. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 359.
90. Раевский О. А., Верещагин А. Н., Халитов Ф. Г., Цветков Е. Н. Там же, 1973, с. 995.
91. Раевский О. А., Верещагин А. Н., Донская Ю. А., Халитов Ф. Г., Цветков Е. Н. Там же, 1974, с. 787.
92. Раевский О. А., Верещагин А. Н., Халитов Ф. Г., Донская Ю. А. Там же, 1972, с. 710.
93. Лян Дун-цай, Цяо Го-чжен: Acta chim. Sinica, 1965, v. 31, № 2, p. 155; РЖХим., 1966, Б423.
94. *Fenske D., Mattes R., Lons J., Tebbe K.-F.* Chem. Berichte, 1973, B. 106, S. 1139.
95. Ткачев В. В., Бондаренко Н. А., Матросов Е. И., Цветков Е. Н., Атовмян Л. О., Кабачник М. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 1159.
96. Ткачев В. В., Бондаренко Н. А., Матросов Е. И., Цветков Е. Н., Атовмян Л. О., Кабачник М. И. Там же, 1981, с. 209.

97. Ткачев В. В., Бондаренко Н. А., Матросов Е. И., Цветков Е. Н., Атовмян Л. О., Кабачник М. И., Там же, 1981, с. 211.
98. Bandoli G., Bortolozzo G., Glemente D. A., Croatto U., Panattoni C. J. Chem. Soc., 1970, A, p. 2778.
99. Гусев А. И., Бокий Н. Г., Афонина Н. Н., Тимофеева Т. В., Калинин А. Е., Стручков Ю. Т. Ж. структур. химии, 1973, т. 14, с. 116.
100. Ruban G., Zabel V. Cryst. Struct. Commun., 1976, v. 5, p. 671.
101. Dreissing W., Plieth K. Acta Cryst., 1971, v. B27, p. 1146.
102. Shaw R. A., Woods M., Cameron T. S., Dahlen B. Chem. Ind., 1971, p. 151.
103. Cameron T. S., Howlett K. D., Shaw R. A., Woods M. Phosphorus, 1973, v. 3, p. 71.
104. Aroney M. J., Le Fèvre R. J. W., Saxby J. D. J. Chem. Soc., 1964, p. 6180.
105. Булгаревич С. Б., Амарский Е. Г., Швеиц А. А., Осипов О. А. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, с. 1708.
106. Nichols D. J. J. Chem. Soc., 1969, A, p. 1471.
107. Ишмаева Э. А., Верещагин А. Н., Харрасова Ф. М. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, с. 281.
108. Пацановский И. И., Ишмаева Э. А., Романов Г. В., Волкова В. Н., Стрелкова Е. Н., Пудовик А. Н. Докл. АН СССР, 1980, т. 255, с. 383.
109. Яркова Э. Г., Назипов Ш. М., Собанова О. Б., Муратова А. А., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, с. 748.
110. Higuchi S., Tsuyama H., Tanaka S., Kamada T. Spectrochim. Acta, 1974, v. 30A, p. 463.
111. Дашевский В. Г., Баранов А. П., Медведь Т. Я., Кабачник М. И. Теор. эксперим. химия, 1979, т. 15, с. 255.
112. Rowsell D. G. J. Mol. Spectr., 1967, v. 23, p. 32.
113. Ackerman B., Jordan T. A., Eddy C. R., Swern D. J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 4444.
114. Bandler H. Z. Electrochim., 1955, B. 59, S. 173.
115. Арбузов Б. А., Виноградова В. С., Полежаева Н. А., Шамсутдинова А. К. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1963, с. 675.
116. Berlin K. D., Hellwege D. M., Nagabhushanam M. J. Org. Chem., 1965, p. 1265.
117. Разумов А. И., Газизов М. Б. Ж. общ. химии, 1967, т. 37, с. 2738.
118. Ремизов А. Б., Гареев Р. Д., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1972, т. 42, с. 1238.
119. Ишмаева Э. А., Верещагин А. Н., Бондаренко Н. А., Ястребова Г. Е., Пудовик А. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 2695.
120. Ишмаева Э. А. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 1678.
121. Раевский О. А., Мумжиева Н. Г., Гилязов М. М., Карелов А. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2251.

Институт физиологически
активных веществ АН СССР,
Черноголовка