

Колебательные спектры, силовые постоянные и конформации молекул соединений трехвалентного трехкоординированного фосфора

С.А.Кацюба

*Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова
Казанского научного центра Российской академии наук
420088 Казань, ул. акад. Арбузова, 8, факс (843) 275–2253*

Для соединений трехвалентного трехкоординированного фосфора обобщены данные об интерпретации на основе расчетов нормальных колебаний колебательных спектров, о силовых постоянных и о конформациях молекул. Уточнены существующие и предложены некоторые новые корреляции спектров и строения молекул. Библиография — 171 ссылка.

Оглавление

I. Введение	817
II. Алкилфосфины	818
III. Галогензамещенные алкилфосфины	821
IV. Фосфины с неопределенными группировками у атома фосфора	824
V. Алкоксипроизводные трехвалентного фосфора	826
VI. Диалкиламилофосфиты	828
VII. Тиофосфиты	829
VIII. Соединения со связями Si—P, Ge—P, P—P	832
IX. Поворотная изомерия соединений трехвалентного фосфора и ее проявление в колебательных спектрах	833
X. Силовые постоянные молекул, содержащих атом трехвалентного фосфора	835
XI. Заключение	836

I. Введение

В химии фосфорорганических соединений (ФОС) для идентификации функциональных групп, установления строения молекул, изучения конформаций, меж- и внутримолекулярных взаимодействий широко используют методы колебательной спектроскопии. Интерпретации инфракрасных (ИК) спектров ФОС посвящены монографии Томаса,^{1,2} а также работы Шагидуллина с соавт.^{3–5} В то же время спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР) до сих пор не стала рутинным методом в химии фосфора, хотя возможности ее применения в структурных исследованиях не уступают возможностям ИК-спектроскопии. Такое положение во многом объясняется отсутствием публикаций, обобщающих разрозненные сведения о спектрах КР различных ФОС. В настоящем обзоре проведен сравнительный анализ непрерывно пополняющихся данных как о ИК-спектрах, так и о спектрах КР фосфорсодержащих молекул. Также предпринята попытка обобщить сведения о спектральных прояв-

лениях поворотной изомерии в соединениях трехкоординированного фосфора.

Отличительной чертой настоящей публикации является то, что в ней рассмотрены только молекулы, спектры которых интерпретированы на основе расчетов нормальных колебаний. Такой расчет позволяет вычислить формы нормальных колебаний, т.е. оценить вклад каждой валентной связи и каждого валентного угла в колебание молекулы.^{6,7} Это дает возможность строго соотнести обсуждаемые частоты с колебаниями конкретных структурных элементов. Знание форм колебаний необходимо и для анализа взаимодействий колебаний отдельных связей в молекуле. Известно, что колебания двух фрагментов молекулы эффективно взаимодействуют, если их индивидуальные частоты близки ($\nu_1 \approx \nu_2$), а сами фрагменты либо имеют общие атомы, либо соединены валентной связью.⁸ Необходимым условием взаимодействия колебаний является также их одинаковая симметрия.⁹ В результате взаимодействия двух индивидуальных колебаний возникают два новых совместных колебания, в каждое из которых вовлечены оба фрагмента. Значения новых частот (ν'_1 и ν'_2) могут сильно отличаться от значений старых частот: как правило, $\nu'_1 < \nu_1 \approx \nu_2 < \nu'_2$.

Например, колебания с преимущественным участием связи P—C молекулы метилфосфина (1) происходят с частотой ~ 670 см⁻¹. Наличие двух таких связей в молекуле диметилфосфина (2) приводит к появлению двух новых колебаний: симметричное растяжение обеих связей происходит с частотой $\nu'_1 \approx 660$ см⁻¹, а антисимметричное колебание имеет частоту $\nu'_2 \approx 700$ см⁻¹. Эти изменения частот $\nu(\text{P—C})$ при переходе от молекулы 1 к молекуле 2 обуслов-

С.А.Кацюба. Кандидат физико-математических наук, ученый секретарь ИОФХ КНЦ РАН.

Телефон: (843) 276–7483, e-mail: katsyuba@iopc.kcn.ru

Область научных интересов: колебательная спектроскопия, конформационный анализ, моделирование спектров и молекулярное моделирование, внутримолекулярные взаимодействия, фосфорорганические соединения.

Дата поступления 13 июня 2000 г.

лены главным образом взаимодействием двух индивидуальных осцилляторов, имеющих общий атом фосфора.

В молекуле метилдихлорфосфита CH_3OPCl_2 (**3**) группа PCl_2 характеризуется интенсивными полосами в ИК-спектре ~ 460 и ~ 500 см^{-1} . В этом же интервале лежат частоты деформационных колебаний бутильной группы. Тем не менее в молекуле бутилдихлорфосфита $\text{C}_4\text{H}_9\text{OPCl}_2$ указанные два колебания не могут взаимодействовать между собой, поскольку рассматриваемые фрагменты не имеют общих атомов и не соединены напрямую ковалентной связью. Поэтому группа PCl_2 проявляется в ИК-спектре бутилдихлорфосфита так же, как и в спектре молекулы **3**.

Приведенные примеры показывают, что судить о том, будут ли колебания оставаться характеристическими при переходе от одних молекул к другим, строго говоря, невозможно без знания форм этих колебаний. Следовательно, надежность корреляций спектров и структуры в значительной мере возрастает, если эти корреляции основаны на теоретической интерпретации спектров.

Расчет нормальных колебаний позволяет также найти значения силовых постоянных связей и валентных углов в молекулах. Силовые постоянные представляют интерес в первую очередь как параметры для расчета колебательных спектров, поскольку их можно использовать для родственных молекул.⁶ В то же время силовые постоянные являются количественными характеристиками потенциальной поверхности молекулы. Следует отметить, что в силу ряда причин^{6, 10} значения силовых постоянных зависят от способов их вычисления, и небольшие различия оценок силовых полей, полученных разными авторами для одной и той же молекулы, практически неизбежны. Поэтому в данном обзоре проведено сравнение силовых постоянных, оцененных в рамках одних и тех же приближений для рядов родственных соединений. Такое сопоставление позволяет судить об изменениях электронного строения молекул при наличии значительных и систематических различий их силовых полей. Использованы обозначения, рекомендованные в монографии⁶, значения силовых постоянных приведены в $10^2 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$.

В обзоре рассмотрены соединения трехвалентного трехкоординированного фосфора прежде всего потому, что их наиболее широко используют в синтезах ФОС. В то же время, вероятно, в силу относительно невысокой стабильности соединений трехкоординированного фосфора их колебательные спектры менее изучены, чем спектры соединений четырехкоординированного фосфора. Проанализированы практически все опубликованные к настоящему времени результаты расчетов нормальных колебаний спектров ФОС. Исключение составили результаты изучения простейших четырехатомных молекул фосфина (PH_3) и его галогензамещенных ($\text{H}_n\text{PHal}_{3-n}$).

Спектральные характеристики обсуждаемых соединений сведены в таблицы. Каждому основному колебанию присвоен номер согласно следующему принципу: весь набор частот разбили на группы по признаку принадлежности колебаний к тому или иному типу симметрии; внутри каждого типа нумерацию колебаний проводили в порядке убывания их частот.

Частоты, отнесенные к обертонам и составным тонам опущены. Приняты следующие обозначения колебаний: ν — валентные, δ — деформационные, r — маятниковые, ω — вращательные, t — крутильные, χ — торсионные, γ — выход связи из общей с другими связями плоскости. Эти обозначения описывают характер движения отдельных структурных элементов молекул. При обсуждении в тексте какого-либо колебания молекулы в целом, т.е. суммарного движения сразу нескольких индивидуальных осцилляторов, приведенные обозначения имеют несколько иной смысл. Например, в основном полносимметричном колебании молекулы **1** при-

нимают участие не только валентные колебания отдельной связи $\nu(\text{P}-\text{C})$, но и вращательные колебания фосфиногруппы $\omega(\text{PH}_2)$, однако наибольший вклад в форму и энергию суммарного колебания вносит связь $\text{P}-\text{C}$, поэтому в тексте такое колебание обозначено как $\nu(\text{P}-\text{C})$.

Все частоты выражены в см^{-1} . Для качественного описания интенсивности (I) и контуров полос в спектрах, а также степени деполаризации линий КР (ρ), использованы следующие обозначения: сл — слабая, ср — средняя, с — сильная, ср. с — средней силы, ш — широкая, о — очень, пл — плечо, п — поляризованная, дп — деполаризованная.

В таблицах данные для спектров представлены в такой последовательности: первой указана частота колебания (см^{-1}), затем приведена характеристика интенсивности (качественная или количественная — интенсивность относительно самого сильного пика КР, принятого за 100), последней указана характеристика (качественная или количественная) степени деполаризации.

II. Алкилфосфины

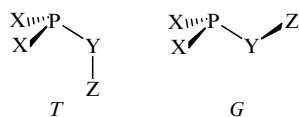
Наиболее детально и систематически исследованы колебательные спектры и конформации первичных алкилфосфинов. В работах^{11–13} интерпретированы ИК-спектры (см.¹¹) и спектры КР (см.¹⁴) метилфосфина (табл. 1) и его дейтероаналогов CH_3PD_2 , CD_3PH_2 и CD_3PD_2 , оценены силовые постоянные. Спектры этилфосфина (**4**) изучали многократно.^{15–21} Методами колебательной¹⁵ и микроволновой^{16, 17} спектроскопии показано, что в жидкой и газовой фазах его молекулы могут существовать в двух поворотных изомерных формах — *транс* (T) и *гауш* (G) (рис. 1; $X = \text{H}$, $Y = \text{CH}_2$, $Z = \text{CH}_3$). В кристалле сохраняется только *транс*-изомер, и спектры упрощаются за счет исчезновения полос *гауш*-изомера. Интерпретация спектров этилфосфина основана на совместном анализе нормальных колебаний²² молекул $\text{C}_2\text{H}_5\text{PH}_2$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{PD}_2$ (табл. 2). Исследование колебательных спектров *n*-пропилфосфина (**5**)²³ (табл. 3) показало, что в жидкости он существует в виде смеси пяти конформеров (рис. 2; $X = \text{H}$, $Y = \text{CH}_2$). Колебательные и микроволновые спектры изопропилфосфина (**6**) и его дейтеропроизводного *iso*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{PD}_2$ изучены в работах.^{24, 25} Пока-

Таблица 1. Интерпретация колебательных спектров метилфосфина.

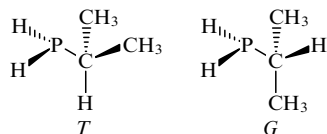
№	Сим-метрия	Отнесение	КР (ж)	ИК (г)
11	A''	$\nu_{\text{as}}(\text{PH}_2)$	2297, о.с, п	2309, о.с
3	A'	$\nu_{\text{s}}(\text{PH}_2)$	2297, о.с, п	2305, о.с
12	A''	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	~ 1440 , сл	1435, ср
4	A'	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	~ 1440 , сл	1429, ср
5	A'	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1288, ср, п	1296, сл
6	A'	$\delta(\text{PH}_2)$	1086, ср, п	1092, с
13	A''	$r(\text{CH}_3)$, $t(\text{PH}_2)$		1017, ср
7	A'	$r(\text{CH}_3)$, $\omega(\text{PH}_2)$, $\delta(\text{PH}_2)$	974, ср, п	978, с
8	A'	$\omega(\text{PH}_2)$, $r(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{P}-\text{C})$	740, с, п	730, сл
14	A''	$t(\text{PH}_2)$, $r(\text{CH}_3)$		696, сл ^a
9	A'	$\nu(\text{P}-\text{C})$, $\omega(\text{PH}_2)$	673, с, п	676, с

Примечание. Здесь и далее: ж — жидкость, г — газ. Номера с 1 по 9 получили полносимметричные основные колебания типа A', а с 10 по 15 — антисимметричные колебания типа A''. В таблицу не включены номера 1 и 2, принадлежащие самым высокочастотным колебаниям типа A', номер 10, принадлежащий самому высокочастотному колебанию типа A'', а также номер 15, поскольку эти частоты относятся к валентным колебаниям связей C—H, не имеющим большого значения для анализа. По той же причине не представлен целый ряд колебаний и в других таблицах.

^a Проявляется только в спектре кристалла.

Рис. 1. Конформеры молекул X_2PYZ . T — *транс*, G — *гош*.

зано, что для этих молекул в жидкости и газе устойчивы конформации G и T .



Расчетные отнесения²² для фосфина **6**, приведенные в табл. 4, несколько отличаются от эмпирических.²⁴

Интерпретация спектров вторичных и третичных алкилфосфинов усложняется по сравнению с интерпретацией спектров первичных алкилфосфинов из-за взаимодействий колебаний соседних алкильных групп при атоме фосфора. Поэтому неудивительно, что спектры даже такого простого представителя ФОС, как диметилфосфин и его изотопозамещенных, по-разному интерпретированы в работах^{26–29}. Противоречия удалось устранить только после проведения расчета нормальных колебаний.^{13, 14, 29} Для фосфирана $(CH_2)_2PH$ (**7**) и его дейтеропроизводных также были предложены различные варианты эмпирической интерпретации колебательных спектров.^{30, 31} Расчет, выполненный в работе³², позволил уточнить отнесения колебаний и оценить силовые постоянные молекулы, ее термодинамические функции и барьер инверсии фосфиранового цикла.

Триметилфосфин (**8**) — первое ФОС, для которого был проведен расчет нормальных колебаний.³³ Данные о формах колебаний молекул $(CH_3)_3P$ и $(CD_3)_3P$, а также о их силовом поле многократно пересматривали.^{13, 14, 34–40} Эти молекулы имеют группу симметрии C_{3v} , для которой колебания типа A_2 неактивны в спектрах. Некоторые колебания удалось

Таблица 2. Интерпретация колебательных спектров этилфосфина.

№	Сим-метрия	Отнесение	КР (г)	ИК (г)
17	A''	$\nu_{as}(PH_2)$		2304, о.с
4	A'	$\nu_s(PH_2)$	2296, о.с 2294, о.с	
8	A'	$w(CH_2), \nu_{as}(PCC), \delta(CH_2)$	1271, о.сл	
19	A''	$t(CH_2)$	1247, ср	1247, сл
9	A'	$\delta(PH_2), \nu(C-C), w(PH_2)$	1086, сл	1085, ср
10	A'	$\nu(C-C), \delta(PH_2)$	1065, ср, пл	1067, ср
20	A''	$r(CH_3), r(CH_2), t(PH_2)$	1056, ср	1055, ср
11	A'	$r(CH_3), w(CH_2), \delta(PCC)$	982, сл	979, сл
21	A''	$t(PH_2), r(CH_3), r(CH_2)$	835, сл	833, ср
12	A'	$w(PH_2), w(CH_2), \delta(CH_2), \delta(PH_2)$	818, ср	817, ср
22	A''	$r(CH_2), t(PH_2(G))$	692, ср	
		$r(CH_2), t(PH_2)$	640, о.с	643, сл
13	A'	$\nu(P-C), \delta(PCC)$	636, о.с	634, сл
14	A'	$\delta(PCC)$	307, ср	
		$\delta(PCC(G))$	288, сл	
23	A''	$\chi(CH_3), \chi(PH_2)$		245, сл
24	A''	$\chi(PH_2), \chi(CH_3)$		183, сл
		$\chi(PH_2(G))$	162, о.сл	

Примечание. Номер колебания, тип симметрии и отнесение приведены для конформера T (см. рис. 1). Линии, принадлежащие конформеру G , интерпретированы только в случае, если они не совпадают с соответствующими линиями конформера T (их отнесения помечены буквой G).

Таблица 3. Интерпретация колебательных спектров n -пропилфосфина.

№	Сим-метрия	Отнесение	КР (ж)	ИК (г)
5	A'	$\nu_s(PH_2(Tg, Gg'))$	2300, пл, п	2306, с ^a
		$\nu_s(PH_2)$	2289, пл, п	2298, о.с
23	A''	$\nu_{as}(PH_2)$	2285, о.с, п	2294, о.с
11	A'	$w(CH_2P)$	1228, ср, п	1233, пл ^a
26	A''	$t(CH_2P), r(CH_3), r(CH_2)$	1218, ср, п	1221, сл ^a
		$t(CH_2P(Gg, Gg'))$	1203, пл, п	1207, пл
12	A'	$\delta(PH_2)$	1097, ср, п	1104, пл
		$\delta(PH_2(Gt, Gg'))$	1094, ср, п	1096, сл ^a
13	A'	$r(CH_3), \nu_s(CCC)$	1075, ср, п	1085, с
27	A''	$r(CH_3), t(CH_2P), t(PH_2), t(CH_2)$	1061, сл ^b	1073, ср ^a
		$r(CH_3), t(CH_2P(Gg, Gg'))$	1052, сл ^c	1052, пл
14	A'	$\nu_{as}(CCC)$	1032, ср, п	1037, пл
28	A''	$t(PH_2)$	907, о.сл, п	910, пл
		$t(PH_2), r(CH_3), \nu_s(CCC(Gt))$	898, ср, п	898, ср
		$t(PH_2), \nu_s(CCC(Gg'))$	880, ср, п	883, пл
15	A'	$\nu_s(CCC), r(CH_3), t(PH_2)$	898, ср, п	898, ср
		$\nu_s(CCC), w(PH_2), \nu(P-C(Tg))$	846, ср ^c	845, ср
		$\nu_s(CCC), t(PH_2), \nu(P-C(Gt))$	812, о.сл, дп	812, пл
		$w(PH_2), r(CH_3), r(CH_2P), \nu_s(CCC(Gt))$	889, ср, п	891, пл
		$w(PH_2), \nu_s(CCC(Tg, Gg))$	880, ср, п	883, пл
16	A'	$w(PH_2), \nu_s(CCC), \nu(P-C)$	840, ср, п	838, ср ^a
29	A''	$r(CH_2), r(CH_3), t(PH_2)$	768, сл, п	770, ср
		$\nu(P-C(Gt))$	704, с, п	700, о.сл ^a
17	A'	$\nu(P-C), w(PH_2), \delta(CCC)$	676, с, п	680, ср
		$\nu(P-C(Gg'))$	636, пл, п	640, пл
		$\nu(P-C(Gg))$	628, пл, п	
		$\nu(P-C(Tg))$	624, с, п	625, ср
30	A''	$r(CH_2P), t(PH_2)$	648, сл ^c	647, сл ^c
18	A'	$\delta(CCC), \nu(P-C), \delta(PCC)$	357, с, п	355, с
		$\delta(CCC), \nu(P-C), \delta(PCC), \nu_s(CCC(Gt))$	348, ср ^b	348, с
		$\chi(C-CH_3), \chi(P-C), \chi(C-C_2H_5(Tg, Gg'))$	284, сл, п	285, сл
		$\chi(C-CH_3), \delta(PCC), \chi(C-C_2H_5(Gg))$	268, пл ^b	
31	A''	$\chi(C-CH_3)$		239, сл
19	A'	$\delta(PCC), \delta(CCC)$	230, сл, п	227, пл
		$\delta(PCC), \delta(CCC(Gt))$	215, о.сл ^b	215, пл
32	A''	$\chi(P-C)$	214, о.сл ^c	185.4, с
		$\chi(P-C(Gt))$		177, с
33	A''	$\chi(C-C_2H_5)$	126, о.сл ^c	105, ср

Примечание. Номер колебания, тип симметрии и отнесение приведены для конформера Tt (см. рис. 2). Колебания других конформеров (их частоты помечены буквами, расшифрованными в подписи к рис. 2) интерпретированы только в том случае, если они не совпадают по частоте с колебаниями конформера Tt .

^a Из спектра раствора пропилфосфина в жидком криптоне. ^b Из спектра газа. ^c Из низкотемпературного спектра твердого пропилфосфина.

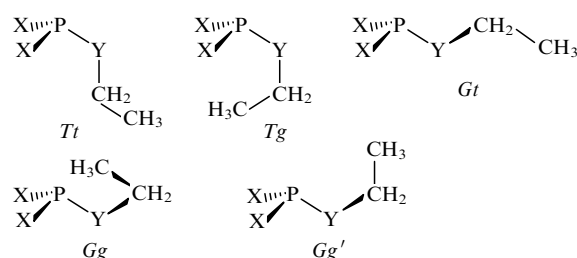
Рис. 2. Конформеры молекул $X_2PYCH_2CH_3$. Tt — *транс,транс*, Tg — *транс,гош*, Gt — *гош,транс*, Gg — *гош,гош* и Gg' — *гош,гош'*.

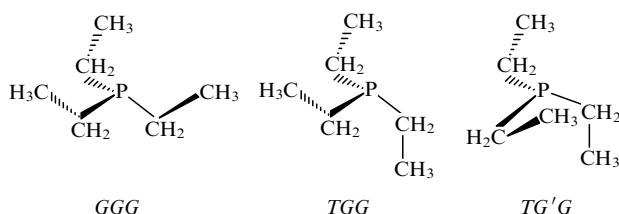
Таблица 4. Интерпретация колебательных спектров изопропилфосфина.

№	Сим-метрия	Отнесение	КР (г)	ИК (г)
22	A''	$\nu_{as}(\text{PH}_2(G))$ $\nu_{as}(\text{PH}_2)$	2299, о.с	2299, о.с 2288, о.с
5	A'	$\nu_s(\text{PH}_2(G))$	2297, о.с	2297, о.с
9	A'	$\nu_s(\text{PH}_2)$	2286, о.с	
26	A''	$\delta(\text{CH}), w(\text{PH}_2)$ $r(\text{CH}), \nu_{as}(\text{CC}_2), r(\text{CH}_3)$	1255, ср	1256, ср
		$r(\text{CH}), \nu_{as}(\text{CC}_2), r(\text{CH}_3(G))$	1237, сл	1234, сл
27	A''	$r(\text{CH}), \nu_{as}(\text{CC}_2), r(\text{CH})$	1231, сл	
10	A'	$\nu_{as}(\text{CC}_2), r(\text{CH})$	1164, о.сл	
11	A'	$r(\text{CH}_3), \delta(\text{CH}), \nu_s(\text{CC}_2)$	1114, ср	
12	A'	$\delta(\text{PH}_2)$	1077, ср	
28	A''	$r(\text{CH}_3), \nu(\text{P}-\text{C}), w(\text{CC}_2), \delta(\text{PH}_2)$	1067, ср	1066, с
29	A''	$r(\text{CH}_3), \delta(\text{CH})$	~ 970 ^a	~ 970 ^a
13	A'	$r(\text{CH}_3), \delta(\text{CH})$	924, о.сл	
		$\nu_s(\text{CC}_2), r(\text{CH}_3), \delta(\text{CH})$	892, ср	892, сл
14	A'	$w(\text{PH}_2), \delta(\text{CH}(G))$	813, ср	813, с
30	A''	$w(\text{PH}_2), \delta(\text{CH})$	792, сл	791, с
		$r(\text{PH}_2)$	809, ср	
15	A'	$\nu(\text{P}-\text{C}), w(\text{CC}_2), \delta(\text{CC}_2(G))$	628, ср.пл	626, о.сл
16	A'	$\nu(\text{P}-\text{C}), w(\text{CC}_2), \delta(\text{CC}_2)$	606, с	606, сл
17	A'	$\delta(\text{CC}_2), \chi(\text{CH}_3)$		388, сл
		$w(\text{CC}_2), \chi(\text{CH}_3)$	325, ср	325, сл
		$w(\text{CC}_2), \chi(\text{CH}_3(G))$	309, о.сл	
31	A''	$r(\text{CC}_2), \chi(\text{CH}_3)$	322, сл.пл	322, сл
18	A'	$\chi(\text{CH}_3)$		287, сл
32	A''	$\chi(\text{CH}_3)$		266, о.сл.ш
33	A''	$\chi(\text{P}-\text{C})$	163, о.сл	163, с

Примечание. Номер колебания, тип симметрии и отнесение приведены для конформера *T*. Линии, принадлежащие конформеру *G* (их отнесения помечены буквой *G*), интерпретированы только в том случае, если они не совпадают с соответствующими линиями конформера *T*. ^a Частота предложена на основании расчетов ²² (экспериментально не наблюдалась).

наблюдать благодаря понижению симметрии молекулы при переводе вещества в кристаллическое состояние.³⁹ Тем не менее после опубликования данных о спектрах низкосимметричных изотопомеров $(\text{CH}_3)_2\text{CD}_3\text{P}$ и $\text{CH}_3(\text{CD}_3)_2\text{P}$ (см.⁴¹) ряд отнесений пришлось пересмотреть. В работах^{42–44} силовые постоянные молекулы **8** были вычислены вновь на базе неэмпирических квантовохимических методов, причем анализировали⁴³ спектры не только дейтерированных образцов, но и ¹³C-изотопомеров фосфина **8**, учитывали также и ангармонизм колебаний.

Молекула триэтилфосфина (**9**) способна существовать в четырех конформациях,⁴⁵ однако в работах^{45,46} показано, что для интерпретации колебательных спектров жидкости (см.^{46,47}) достаточно допустить наличие трех из них.



В кристаллической фазе присутствуют одновременно конформеры *GGG* и *TG'G*.^{45,46} Теоретическая интерпретация спектров^{46,47} фосфина **9** основана на расчетах колебаний⁴⁵ с использованием силовых постоянных для молекул **8** и **4**.

Сопоставление спектров первичных алкилфосфинов позволяет выделить три наиболее характерных для этих соединений колебания: $\nu_{as}(\text{PH}_2)$, $\nu_s(\text{PH}_2)$, $\delta(\text{PH}_2)$. Первые два колебания проявляются в спектрах газов как две очень

интенсивные близлежащие полосы с частотами ~ 2300 см^{-1} , которые при переходе соединений в жидкое состояние обычно сливаются в одну, лежащую в частотном интервале 2275–2300 см^{-1} (см., например,^{15,18–20,23,24,48,49}). Анализ нормальных колебаний показывает, что $\nu_{as}(\text{PH}_2)$ и $\nu_s(\text{PH}_2)$ — полностью характеристичные колебания, т.е. частоты и интенсивности соответствующих спектральных пиков определяются только свойствами связей $\text{P}-\text{H}$.

Ножничные колебания фосфиногруппы $\delta(\text{PH}_2)$ могут в определенной степени смешиваться с колебаниями алкильного радикала (см., например, табл. 2). Это сказывается главным образом на интенсивности соответствующей полосы, в то же время частота колебания $\delta(\text{PH}_2)$ мало зависит от колебания «алкильной части» молекулы и лежит в довольно узком интервале 1073–1097 см^{-1} (для жидкости).^{15,18–20,23,24,48,49} Ножничные деформации $\delta(\text{PH}_2)$ смешиваются также с веерными — $w(\text{PH}_2)$ (см. табл. 2). Возможно, по этой причине обсуждаемое колебание интерпретировано в работе²⁰ как $w(\text{PH}_2)$.

Строение алкильной части молекул первичных алкилфосфинов сильно влияет на частоту колебания с преимущественным участием связи $\text{P}-\text{C}$ (табл. 1–5). Например, снижение частоты колебаний $\nu(\text{P}-\text{C})$ при переходе от молекулы **1** к молекуле **6** составляет ~ 70 см^{-1} (см. табл. 1, 4). Расчеты показывают, что это обусловлено не только «утяжелением» алкильной группы, но и уменьшением силовой постоянной $K_{\text{P}-\text{C}}$.

В рассматриваемом колебании могут принимать участие деформации фосфиногруппы и алкильного радикала. Изменения формы колебаний вызывают значительные вариации интенсивности соответствующих полос в ИК-спектрах при переходе от одного алкилфосфина к другому, что существенно затрудняет их отнесение. Гораздо проще идентифицировать $\nu(\text{P}-\text{C})$ в спектрах КР, поскольку для обсуждаемых соединений соответствующая линия — всегда самая интенсивная и поляризованная в частотном интервале 550–705 см^{-1} . Таким образом, именно по спектрам КР легко отличить один первичный алкилфосфин от другого.

При отнесении $\nu(\text{P}-\text{C})$ следует помнить, что эта частота бывает чувствительна к конформации молекулы. Поэтому в колебательных спектрах конформационно неоднородных соединений часто наблюдают несколько «лишних» пиков, часть из которых пропадает при кристаллизации образцов (см., например, табл. 2, 5).

Колебания $\nu(\text{P}-\text{H})$ вторичных алкилфосфинов проявляются в спектральном интервале 2270–2298 см^{-1} , т.е. почти в том же, что и колебания первичных алкилфосфинов. Но для спектров вторичных фосфинов характерно наличие не одного, а двух валентных колебаний связей $\text{P}-\text{C}$ (см. табл. 5). В интервале 550–670 см^{-1} присутствует интенсивная, резко поляризованная линия КР, относящаяся к симметричным колебаниям $\nu_s(\text{PC}_2)$, а в области 600–710 см^{-1} — менее интенсивная и слабо поляризованная линия антисимметричных колебаний $\nu_{as}(\text{PC}_2)$. В ИК-спектрах полоса $\nu_{as}(\text{PC}_2)$ обычно интенсивнее полосы $\nu_s(\text{PC}_2)$. Как и в случае первичных фосфинов, частоты $\nu(\text{P}-\text{C})$ обычно являются конформационно чувствительными и заметно уменьшаются по мере увеличения алкильных радикалов. Все сказанное выше относится к ациклическим диалкилфосфинам и к ненапряженным циклическим системам. При замыкании напряженных трех-, четырех-, пятичленных циклов частоты $\nu_s(\text{PC}_2)$ становятся больше частот $\nu_{as}(\text{PC}_2)$ и выходят за верхние пределы приведенных интервалов.

Подобным образом проявляются валентные колебания связей $\text{P}-\text{C}$ молекул третичных фосфинов $\nu_s(\text{PC}_3)$ и $\nu_{as}(\text{PC}_3)$ (см. табл. 5). Поскольку в спектрах этих соединений отсутствуют такие характерные колебания, как $\nu(\text{P}-\text{H})$ или $\delta(\text{PH}_2)$, то для их идентификации наряду с линиями $\nu_s(\text{PC}_3)$ и $\nu_{as}(\text{PC}_3)$ необходимо рассматривать полосы алкильных групп. Частоты некоторых колебаний метильных или этиль-

Таблица 5. Валентные колебания связей Р—С в спектрах алкилфосфинов и их замещенных.

Молекула	Отнесение	КР	ИК
CH ₃ PH ₂	$\nu(\text{P—C})$, $\omega(\text{PH}_2)$	673, с, п (ж)	676, с (г)
CH ₃ PCl ₂	$\nu(\text{P—C})$, $\delta_s(\text{CH}_3)$	691, с, п (ж)	690, с (к)
CH ₃ PF ₂	$\nu(\text{P—C})$, $\omega(\text{PF}_2)$, $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	709, с, п (ж)	727, сл (к), 711, ср (к)
C ₂ H ₅ PH ₂	$\nu(\text{P—C})$, $\delta(\text{PCC})$	636, о.с (г)	634, сл (г)
C ₂ H ₅ PCl ₂	$\nu(\text{P—C})$, $\delta(\text{CCP}(G))$	663, ср, п (ж)	666, с (г)
	$\nu(\text{P—C})$, $\delta(\text{CCP}(T))$	631, ср, п (ж)	632, ср (г)
C ₂ H ₅ PF ₂	$\nu(\text{P—C}(G))$	682, ср, п (г)	680, с (г)
	$\nu(\text{P—C})$, $\delta(\text{CCP})$, $\omega(\text{CH}_2(T))$	655, с, п (г)	651, ср (г)
n-C ₃ H ₇ PH ₂	$\nu(\text{P—C}(Gt))$	704, с, п (ж)	700, сл (р)
	$\nu(\text{P—C})$, $\omega(\text{PH}_2)$, $\delta(\text{CCC}(T))$	676, с, п (ж)	680, ср (г)
	$\nu(\text{P—C}(Gg'))$	636, пл, п (ж)	640, пл (г)
	$\nu(\text{P—C}(Gg))$	628, пл, п (ж)	
	$\nu(\text{P—C}(Tg))$	624, с, п (ж)	625, ср (г)
n-C ₃ H ₇ PCl ₂	$\nu(\text{P—C}(Gt))$	736, сл, п (ж)	738, сл (г)
	$\nu(\text{P—C})$, $\delta(\text{CCC})$, $\delta(\text{CCP}(T))$	687, сл, п (ж)	690, сл (г)
	$\nu(\text{P—C})$, $r(\text{CH}_2(Gg'))$	650, сл, п (ж)	650, сл (г)
iso-C ₃ H ₇ PH ₂	$\nu(\text{P—C})$, $\omega(\text{CC}_2)$, $\delta(\text{CC}_2(G))$	628, ср, пл (г)	626, о.сл (г)
	$\nu(\text{P—C})$, $\omega(\text{CC}_2)$, $\delta(\text{CC}_2(T))$	606, с (г)	606, сл (г)
(CH ₃) ₂ PH	$\nu_{\text{as}}(\text{PC}_2)$	704, (г)	704.5, с (г)
	$\nu_{\text{s}}(\text{PC}_2)$	660, ср, п (г)	667, сл (г) 660, сл (г)
(CH ₂) ₂ PH	$\omega(\text{CH}_2)$, пульсационное, ^a $r(\text{PH})$, симметричная деформация ^b $t(\text{CH}_2)$, $r(\text{CH}_2)$, асиммет- ричная деформация, ^c $r(\text{PH})$	1056, с, п (г)	1058, о.с (г)
		650, ср, пл (г)	657, с (г)
(CH ₃) ₂ PCl	$\nu_{\text{as}}(\text{PC}_2)$	708, ср, пл (ж)	707, с (ж)
	$\nu_{\text{s}}(\text{PC}_2)$	674, с, п (ж)	675, с (ж)
(CH ₃) ₃ P	$\nu_{\text{as}}(\text{PC}_3)$	708, ср, пл (г)	716, ср (г) 709, ср (г) 706, ср (г)
	$\nu_{\text{s}}(\text{PC}_3)$	653, о.с, п (г)	
(C ₂ H ₅) ₃ P	$\nu_{\text{as}}(\text{PC}_3)$, $\delta(\text{PCC}(TGG'))$ ^d	697, ср (ж)	690, с (ж)
	$\nu_{\text{as}}(\text{PC}_3)$, $\delta(\text{PCC}(GGG, TGG))$	669, с (ж)	670, ср (ж)
	$\nu_{\text{as}}(\text{PC}_3)$ ^e		659, ср (ж)
	$\nu_{\text{s}}(\text{PC}_3)$, $\delta(\text{PCC}(GGG))$		625, ср (ж)
	$\nu_{\text{s}}(\text{PC}_3)$, $\delta(\text{PCC}(TGG'))$	619, о.с (ж)	619, ср (ж)
	$\nu_{\text{s}}(\text{PC}_3)$, $\delta(\text{PCC}(TGG))$		600 ср (ж)

Примечание. Приняты обозначения: к — кристалл, р — раствор (здесь в Кр). ^a Пульсационное колебание кольца, при котором связи Р—С и С—С синхронно изменяют длину. ^b Симметричная деформация кольца, при которой две связи Р—С синхронно удлиняются, а связь С—С укорачивается. ^c Асимметричная деформация кольца, соответствующая $\nu_{\text{as}}(\text{PC}_2)$. ^d Колебания симметрии A'. ^e Колебания симметрии A''.

ных радикалов у атома фосфора достаточно специфичны, что позволяет использовать их при анализе. Так, полосы симметричных деформационных колебаний $\delta_s(\text{CH}_3\text{P})$ в ИК-спектрах любых жидких алкилфосфинов проявляются в интервале ~ 1280 – 1295 см^{-1} , а антисимметричных $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3\text{P})$ — в интервале ~ 1410 – 1445 см^{-1} . Маятниковые колебания $r(\text{CH}_3\text{P})$ смешиваются с колебаниями других групп у атома фосфора (см. табл. 1). При изменении окружения последнего заметно меняются частота и форма резуль-

тирующего сложного колебания. Поэтому соответствующая полоса в ИК-спектрах жидких алкилфосфинов проявляется в довольно широком интервале — от 940 до 985 см^{-1} , а ее интенсивность может меняться от слабой до сильной. В спектрах КР алкилфосфинов линии всех трех обсуждаемых колебаний обычно бывают слабыми или средними.

В случае этильного радикала при атоме фосфора весьма характеристичны колебания метиленовой группы — деформационные $\delta(\text{CH}_2)$ и крутильные $t(\text{CH}_2)$. Соответствующие пики в колебательных спектрах имеют обычно среднюю интенсивность и наблюдаются в интервалах ~ 1410 – 1430 и ~ 1230 – 1250 см^{-1} . Сложное колебание с преобладанием веерного движения $\omega(\text{CH}_2)$ имеет чуть более высокую частоту (~ 1240 – 1280 см^{-1}). Из-за нехарактеристичности его формы интенсивность соответствующего пика меняется от очень слабой до средней. Колебания связи С—С, напротив, характеристичны. Они проявляются в колебательных спектрах как довольно интенсивные пики в интервале ~ 1020 – 1065 см^{-1} . Маятниковые и веерные колебания метиленовой группы, смешанные с движениями других атомов, входящих в молекулу алкилфосфина, обычно вызывают появление в спектрах нескольких пиков в интервале ~ 690 – 820 см^{-1} . По крайней мере один из них бывает довольно интенсивным.

Следует отметить, что указанные частоты специфичны не только для алкилфосфинов, но и для других ФОС,^{1–5} молекулы которых содержат фрагменты CH₃P или C₂H₅P. Специфичность вызвана как влиянием массы атома фосфора, так и особенностями электронного строения указанных фрагментов, отражающихся на силовых постоянных. Деформационные и крутильные колебания метиленовой группы при атоме фосфора произвольной координации проявляются в спектральных интервалах ~ 1430 – 1380 и ~ 1190 – 1220 см^{-1} соответственно. Такие колебания можно использовать для идентификации неразветвленных алкилфосфорных групп. При этом крутильные колебания лучше наблюдать в спектрах КР, поскольку в ИК-спектрах их полосы часто бывают слабыми.

Частотные интервалы проявления аналитических полос приведены выше для спектров жидкой фазы, поскольку в рутинных исследованиях наиболее широко используют именно спектры жидкости. Однако эти интервалы незначительно смещаются в спектрах газов и кристаллов. В случае алкилфосфинов сдвиги спектральных пиков при изменении фазового состояния соединений обычно не превышают 10–15 см^{-1} . Интенсивности также мало меняются, что свидетельствует об отсутствии существенных взаимодействий молекул в конденсированных фазах. Необходимо учитывать, что при кристаллизации конформационно неоднородных алкилфосфинов в их спектрах могут исчезать некоторые полосы.

III. Галогензамещенные алкилфосфины

В молекулах галогензамещенных алкилфосфинов колебания с участием относительно тяжелых атомов галогенов и легких атомов водорода почти не взаимодействуют. Поэтому чувствительность скелетных колебаний рассматриваемых соединений к замене атомов водорода на дейтерий заметно ослабевает, и дейтерирование как прием, облегчающий интерпретацию спектров, малоэффективен. Другим «неприятным» для спектроскописта обстоятельством, обусловленным присутствием в молекулах алкилфосфинов атомов галогенов, является усиление межмолекулярных взаимодействий. Последние могут вызывать сдвиги спектральных пиков, сравнимые со сдвигами, вызванными структурной перестройкой, что затрудняет интерпретацию данных эксперимента.

Сопоставление спектральных характеристик валентных колебаний связей Р—F молекулы для различных агрегатных

Таблица 6. Характерные проявления валентных колебаний группы PF₂ в спектрах некоторых ФОС.

Молекула	Отнесение	КР	ИК
CH ₃ PF ₂	$\nu_s(\text{PF}_2)$, $r(\text{CH}_3)$	812, сл, п (г)	
		795, сл, п (ж)	
		789, сл (к)	798, с (к)
	$\nu_{as}(\text{PF}_2)$, $r(\text{CH}_3)$	800, сл, дп (г)	
		769, сл, дп (ж)	
C ₂ H ₅ PF ₂	$\nu_s(\text{PF}_2)$	755, сл (к)	767, с (к)
	$\nu_{as}(\text{PF}_2)$, $r(\text{CH}_2)$	819, ср, п (г)	830, о.с (г)
	$\nu_{as}(\text{PF}_2)$, $r(\text{CH}_2)$	796, сл, дп (г)	819, о.с (г)
ClCH ₂ PF ₂	$\nu_s(\text{PF}_2)$, $\nu(\text{CCl})$, $\nu(\text{P}-\text{C})$	849, ср, п (ж)	859, о.с (г)
	$\nu_s(\text{PF}_2)$, $\nu(\text{CCl})$, $\nu(\text{P}-\text{C}(G))$	790, ср, п (ж)	826, о.с (г)
	$\nu_{as}(\text{PF}_2)$, $r(\text{CH}_2)$	813, пл (ж)	799, с (г)
CF ₃ PF ₂	$\nu_s(\text{PF}_2)$	861, ср, п (г)	864, с (г)
	$\nu_{as}(\text{PF}_2)$	850, ср, дп (г)	848, пл, сл (г)

состояний метилдифторфосфина (**10**)^{50, 51} позволяет оценить влияние межмолекулярных взаимодействий на эти колебания (табл. 6). Колебательные спектры соединения **10** и метилдихлорфосфина (**11**)^{52–56} интерпретированы в работах^{51, 56, 57}. Результаты двух последних публикаций отличаются главным образом тем, что в исследовании⁵⁷ частота ν_8 отнесена к колебанию $\delta(\text{PCl}_2)$, а частота ν_9 — к $w(\text{PCl}_2)$, тогда как в статье⁵⁶ отнесение этих частот обратное. Последнее отнесение лучше согласуется с отнесениями колебаний молекулы C₂H₅PCl₂ (**12**), выполненными на основе неэмпирических расчетов.⁵⁸

Молекулы этилдифторфосфина (**13**) и этилдихлорфосфина в газовой фазе и жидкости существуют в конформациях *T* и *G*^{21, 56, 58–60} (см. рис. 1; X = F, Cl; Y = CH₂; Z = CH₃). Колебательные спектры фосфина **13** и его дейтеропроизводного интерпретированы в работе⁶⁰, в которой также показано, что при кристаллизации соединения *gauche*-конформеры «вымораживаются». В отличие от этилдифторфосфина этилдихлорфосфин остается конформационно неоднородным и в кристаллическом состоянии.^{21, 56} Спектры молекул C₂H₅PCl₂ (см.^{21, 56}) и C₂D₅PCl₂ (см.²¹) неоднократно анализировали.^{21, 56, 58} Сопоставление результатов расчетов *ab initio*⁵⁸ колебаний тяжелых атомов молекулы C₂H₅PCl₂ с отнесениями²¹ колебаний с преимущественным участием атомов водорода позволяет, как нам представляется, получить вариант интерпретации спектров фосфина **12**, который не противоречит экспериментальным данным^{21, 56, 58} (табл. 7).

Молекула *n*-C₃H₇PCl₂ (**14**) способна существовать в пяти устойчивых конформациях (см. рис. 2; X = Cl, Y = CH₂). Анализ колебательных спектров соединения **14** показал⁶¹ наличие в жидкой фазе конформеров *Tt*, *Gt*, *Gg'*. Интерпретация спектров фосфина **14** выполнена на основе квантово-химических неэмпирических расчетов.⁶¹

Молекулы ClCH₂PF₂ (**15**) и ClCH₂PCl₂ (**16**) в жидкости и газе существуют^{62–65} в конформациях *T* и *G* (см. рис. 1; X = F, Cl; Y = CH₂; Z = Cl). В кристалле **16** остается только *gauche*-конформер,⁶⁴ а фосфин **15** кристаллизуется в *транс*-конформации.⁶³ Интерпретация спектров обоих соединений выполнена на основе силовых полей, рассчитанных с использованием данных о спектрах их дейтеропроизводных.^{63, 64} Отнесения, предложенные в работе⁶⁴ для соединения **16** (табл. 8), отличаются от ранее опубликованных,^{56, 66} по-видимому, из-за наличия примесей в образцах, исследованных в работах^{56, 66}.

При изучении колебательных спектров (CH₃)₂PCl (**17**) показано,^{49, 67} что молекулы в кристалле образуют нецентро-

Таблица 7. Интерпретация колебательных спектров этилдихлорфосфина.

№	Сим-метрия	Отнесение	КР (ж) ^a	ИК (г) ^a
8	A'	$\nu(\text{CC})$	1038, сл, п	1040, ср
		$\nu(\text{CC}(G))$	1022, сл, п	1026, ср
9 ^b	A'	$r(\text{CH}_3)$, $\delta(\text{CCP})$	990, о.сл, п	994, сл
19 ^b	A''	$r(\text{CH}_3)$, $r(\text{CH}_2)$	975, о.сл, дп	976, о.сл
		$r(\text{CH}_2)$, $r(\text{CH}_3(G))$	750, о.сл, п	752, с
20	A''	$r(\text{CH}_2)$, $r(\text{CH}_3)$	727, о.сл, дп	728, ср
		$\nu(\text{P}-\text{C})$, $\delta(\text{CCP}(G))$	663, ср, п	666, с
10	A'	$\nu(\text{P}-\text{C})$, $\delta(\text{CCP})$	631, ср, п	632, ср
11	A'	$\nu_s(\text{PCl}_2)$, $\delta(\text{CCP})$	499, о.с, п	506, о.с
21	A''	$\nu_{as}(\text{PCl}_2)$	478, с, п	498, о.с
12	A'	$\delta(\text{CCP})$, $\nu_s(\text{PCl}_2)$	400, ср, п	403, с
		$\delta(\text{PCl}_2(G))$	320, ср, п	321, ср
13	A'	$\delta(\text{PCl}_2)$	213, ср, п	213, ср
22	A''	$t(\text{PCl}_2)$	191, ср, дп	185, с
		$t(\text{PCl}_2(G))$	165, сл, п	156, сл
		$w(\text{PCl}_2(G))$	286, ср, п	287, с
14	A'	$w(\text{PCl}_2)$	178, сл, п	175, с, пл
23	A''	$\chi(\text{CH}_3)$		184, сл
		$\chi(\text{CH}_3(G))$		180, сл
24	A''	$\chi(\text{PCl}_2)$	113, сл	
			83, о.сл ^c	

^a Колебания с частотой выше 1200 см⁻¹ не приведены. ^b В работе¹⁸ дано отнесение ν_9 и ν_{19} , обратное приведенному. ^c Из спектра газа.

симметричные димеры. Димеризация приводит к тому, что многие одиночные полосы и линии в спектрах жидкости становятся дублетными (табл. 9): компоненты дублетов соответствуют синфазным и антифазным колебаниям молекул в димере. Расчетный анализ форм колебаний молекулы **17**, проведенный в работе⁶⁷, базировался на экспериментальных данных статьи⁶⁷. Следует отметить, что последние несколько отличаются от данных более раннего исследования⁴⁹.

Таблица 8. Интерпретация колебательных спектров (хлорметил)-дихлорфосфина.

№	Сим-метрия	Отнесение	КР (ж)	ИК (г)
		$r(\text{CH}_2)$, $t(\text{CH}_2(G))$	812, сл	816, ср
12	A''	$r(\text{CH}_2)$	776, о.сл, п	774, пл
4	A'	$\nu(\text{CCl})$, $\delta(\text{PCCl})$, $\nu(\text{P}-\text{C}(G))$	746, сл	757, ср
		$\nu(\text{P}-\text{C})$, $\delta(\text{PCCl})$, $\delta(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{PCl}_2(G))$	683, с, п	688, с
5	A'	$\nu(\text{P}-\text{C})$	620, о.сл, п	623, о.сл
13	A''	$\nu_{as}(\text{PCl}_2)$, $\nu_s(\text{PCl}_2(G))$	494, о.с	508, о.с
6	A'	$\nu_s(\text{PCl}_2)$, $\nu_{as}(\text{PCl}_2(G))$	494, о.с, п	498, о.с
7	A'	$\delta(\text{PCCl})$	364, о.сл	365, сл
		$\delta(\text{PCCl})$, $\delta(\text{PCl}_2)$, $w(\text{CH}_2)$, $t(\text{PCl}_2(G))$	274, сл	274, о.с
		$w(\text{PCl}_2)$, $\delta(\text{PCl}_2)$, $\nu_s(\text{PCl}_2(G))$	256, о.с, п	256, о.с
8	A'	$w(\text{PCl}_2)$	228, о.сл	
14	A''	$\delta(\text{PCl}_2)$	203, сл, п	
		$t(\text{PCl}_2)$, $\delta(\text{PCCl})$, $w(\text{CH}_2(G))$	143, сл	136, с
9	A'	$\delta(\text{PCl}_2)$, $\nu(\text{P}-\text{C})$, $\delta(\text{PCCl})$, $w(\text{CH}_2(G))$	187, с	187, с
15	A''	$\chi(\text{P}-\text{C})$	90, о.сл	85, сл

Примечание. Номер, тип симметрии и приближенное отнесение колебаний приведены только для конформера *T*. Детальное отнесение дано только для конформера *G*.

Таблица 9. Характерные проявления валентных колебаний связей PCl в спектрах некоторых ФОС.

Молекула	Отнесение	КР	ИК
CH ₃ PCl ₂	$\nu_s(\text{PCl}_2)$, $\delta(\text{PCl}_2)$	483, о.с, п (ж)	479, о.с (к)
	$\nu_{as}(\text{PCl}_2)$, $\iota(\text{PCl}_2)$	483, о.с, п (ж)	479, о.с (к)
C ₂ H ₅ PCl ₂	$\nu_s(\text{PCl}_2)$, $\delta(\text{CCP})$	499, о.с, п (г)	506, о.с (г)
	$\nu_{as}(\text{PCl}_2)$	478, с, п (г)	498, о.с (г)
n-C ₃ H ₇ PCl ₂	$\nu_s(\text{PCl}_2)$, $\nu_{as}(\text{PCl}_2(GI))$		512, о.с (г)
	$\nu_s(\text{PCl}_2(TI))$	497, о.с, п (ж)	498, о.с (г)
	$\nu_{as}(\text{PCl}_2)$	479, с, п (ж)	482, с, пл (г)
ClCH ₂ PCl ₂	$\nu_{as}(\text{PCl}_2)$, $\nu_s(\text{PCl}_2(G))$	494, о.с (ж)	508, о.с (г)
	$\nu_s(\text{PCl}_2)$, $\nu_{as}(\text{PCl}_2(G))$	494, о.с, п (ж)	498, о.с (г)
CF ₃ PCl ₂	$\nu_{as}(\text{PCl}_2)$, $\delta_{as}(\text{CF}_3)$	523, сл, дп (ж)	526, о.с (г)
	$\nu_s(\text{PCl}_2)$, $\delta_{as}(\text{CF}_3)$	516, о.с, п (ж)	520, о.с (г)
(CH ₃) ₂ PCl	$\nu(\text{PCl})$, $\omega(\text{PC}_2)$	462, с, п (ж)	$\begin{cases} 533, \text{ о.сл, пл (к)} \\ 460, \text{ с (к)} \end{cases}$
	$\omega(\text{PC}_2)$, $\nu(\text{PCl})$	301, сл, п (ж)	306, ср (к)

Колебательные спектры CF₃PH₂ (**18**) и его дейтероаналога показывают, что локальная симметрия (C_{3v}) группы CF₃ не понижается от присоединения группы PH₂, поэтому анализ нормальных колебаний для всей молекулы выполняли в приближении этой симметрии. В табл. 10 приведена интерпретация колебательных спектров молекулы **18** на основании данных работы⁶⁸, но при этом несколько изменено описание колебаний фрагмента PH₂ в соответствии с истинной симметрией C_s всей молекулы.

Спектры (CF₃)₂PH (**19**) и его дейтероаналога, а также (CF₃)₃P (**20**) интерпретированы на основе расчетов нормальных колебаний.^{69, 70} Колебательные спектры^{54, 71} соединений CF₃PF₂ (**21**), CF₃PCl₂ (**22**), CF₃PBr₂ (**23**) и CF₃PI₂ (**24**) проанализированы в работе⁷².

Колебательные спектры галогензамещенных алкилфосфинов, в отличие от спектров незамещенных алкилфосфинов, существенно зависят от фазового состояния вещества (см. табл. 1–10), что объясняется самоассоциацией молекул. При рутинных спектральных экспериментах обычно не применяют сильный нагрев или охлаждение образцов, поэтому аналитические спектральные признаки приведены ниже для тех фазовых состояний, в которых обсуждаемые соединения существуют при комнатной температуре.

Области проявления групповых частот галогензамещенных алкилфосфинов заметно расширяются по сравнению с аналогичными областями незамещенных аналогов. Это связано не только с межмолекулярными взаимодействиями, но и с относительно низкой характеристичностью колебаний и с

Таблица 10. Интерпретация колебательных спектров трифторметилфосфина

№	Симметрия	Отнесение	КР (г)	ИК (г)
10	A''	$\nu_{as}(\text{PH}_2)$		2348, о.с
1	A'	$\nu_s(\text{PH}_2)$		2305, о.с
2	A'	$\nu_{as}(\text{CF}_3)$, $\delta_{as}(\text{CF}_3)$	1184, сл	1187, о.с
11	A''	$\nu_{as}(\text{CF}_3)$, $\delta_{as}(\text{CF}_3)$	1184, сл	1187, о.с
3	A'	$\nu_s(\text{CF}_3)$, $\delta_s(\text{CF}_3)$, $\nu(\text{P}-\text{C})$	1140, сл	1154, о.с
4	A'	$\delta(\text{PH}_2)$	1072, сл	1072, с
12	A''	$\iota(\text{PH}_2)$	848, ср	833, о.с
5	A'	$\omega(\text{PH}_2)$		833, о.с
6	A'	$\delta_s(\text{CF}_3)$, $\nu_s(\text{CF}_3)$, $\nu(\text{P}-\text{C})$	745, с	743, ср
7	A'	$\delta_{as}(\text{CF}_3)$	524, сл	525, ср
13	A''	$\delta_{as}(\text{CF}_3)$	524, сл	525, ср
8	A'	$\nu(\text{P}-\text{C})$, $\delta_s(\text{CF}_3)$	422, о.с	419, с
9	A'	$r(\text{CF}_3)$	290, сл	284, сл
14	A''	$r(\text{CF}_3)$	290, сл	284, сл

сильными электронными эффектами заместителей. В монографии¹ отмечено, что для ИК-спектров соединений типа RPF₂ характерно наличие двух сильных полос в частотных интервалах 806–869 и 860–947 см⁻¹. Первый интервал относится к частоте $\nu_{as}(\text{PF}_2)$, а второй — к $\nu_s(\text{PF}_2)$ (см. табл. 6). Как видно из таблицы, только в случае молекулы **21** эти частоты попадают в указанные пределы. Возможно, одной из причин нарушения корреляций¹ является склонность соединений, содержащих группу PF₂, к самопроизвольным превращениям.^{73, 74} Анализ ИК-спектров алкилдиаторфосфинов показал, что для них характерен единый интервал проявления обоих валентных колебаний группы PF₂: ~ 780–830 см⁻¹. При отнесении необходимо учитывать, что при переходе жидкость–пар частоты $\nu(\text{PF}_2)$ могут заметно повышаться. Добавим, что по нашим наблюдениям линии $\nu_s(\text{PF}_2)$ в спектре КР имеют среднюю или слабую интенсивность и поляризованы, а $\nu_{as}(\text{PF}_2)$ — слабую интенсивность и деполаризованы (хотя количественно степени деполаризации этих линий могут мало различаться). Введение галогенов в алкилфосфиногруппу вызывает увеличение силовых постоянных связей P–F, и частоты $\nu(\text{PF}_2)$ могут возрастать до 870 см⁻¹.

Частоты валентных колебаний групп PCl₂ лежат в интервале 420–526 см⁻¹ (см.¹). Для галогензамещенных алкилфосфинов они обычно близки к верхнему пределу этого интервала (~ 450–526 см⁻¹). Частоты колебаний $\nu_s(\text{PCl}_2)$ алкилдиаторфосфинов немного превышают частоты $\nu_{as}(\text{PCl}_2)$ (для молекул **16** и **22** наблюдается обратный порядок частот (см. табл. 9)); в спектрах жидкости соответствующие пики обычно сливаются в один неразрешенный контур. При переходе в газовую фазу для этих соединений наблюдается увеличение частот валентных колебаний группы PCl₂. Но интенсивность как полос в ИК-спектрах, так и линий КР остается чрезвычайно высокой, что облегчает идентификацию обсуждаемых колебаний, несмотря на нехарактеристичность их формы (см. табл. 9).

Колебания $\nu(\text{P}-\text{Cl})$ молекулы **17** сильно смешиваются с маятниковыми колебаниями диметилфосфиногруппы. В результате возникают два кооперативных колебания, из которых более высокочастотное можно с известной долей условности отнести к $\nu(\text{P}-\text{Cl})$ (см. табл. 9). Судя по ограниченному данным о спектрах диалкилхлорфосфинов, частоты $\nu(\text{P}-\text{Cl})$ для таких соединений лежат примерно в том же интервале волновых чисел, что и рассмотренные выше частоты $\nu(\text{PCl}_2)$. Поэтому наиболее заметным отличием спектров монохлор- от дихлорзамещенных алкилфосфинов является проявление в последних двух колебаний — $\nu_s(\text{PCl}_2)$ и $\nu_{as}(\text{PCl}_2)$ — вместо одного $\nu(\text{P}-\text{C})$. В спектрах галогензамещенных алкилфосфинов колебания $\nu(\text{PCl}_2)$ и $\nu(\text{P}-\text{C})$ (см. табл. 5) проявляются вблизи верхних границ интервалов, указанных выше (см. раздел II) для алкилфосфинов. (Молекулы, содержащие группы CH₂Cl и CF₃P, представляют собой исключение. Их спектры обсуждены ниже.) Интенсивность соответствующих полос в ИК-спектрах галогензамещенных алкилфосфинов обычно выше, чем в спектрах их незамещенных аналогов. Прочие признаки обсуждаемых спектральных пиков — примерно те же, что приведены выше (см. раздел II).

Спектральные проявления групп CH₃P и C₂H₅P практически одинаковы для алкилфосфинов и их галогензамещенных. Исключение составляют колебания с преимущественным участием $\nu(\text{CH}_3\text{P})$: их частота при введении в молекулу алкилфосфина галогенидных заместителей у атома фосфора понижается с ~ 940–985 до ~ 880 см⁻¹. Соответствующие полосы в ИК-спектре весьма интенсивны.

Присутствие в молекуле группы CH₂Cl можно установить по характерным пикам колебания $\delta(\text{CH}_2)$ в области 1380–1410 см⁻¹. (Этот интервал вообще характерен для колебаний групп CH₂X, где X — достаточно тяжелый атом, такой, например, как P или S.) Валентные колебания связи

C—Cl группы CH_2Cl сильно взаимодействуют с колебаниями $\nu(\text{P—C})$. В результате возникают два новых колебания, из которых более низкочастотное наблюдается в интервале, характерном для проявления $\nu(\text{P—C})$, причем ему присущи все специфические спектральные признаки, которые были приведены выше (см. раздел II). Второе валентное колебание группы PCl проявляется пиками переменной интенсивности в области $\sim 740\text{--}790\text{ см}^{-1}$.

Колебания группы CF_3P ярко проявляются в спектрах любых ФОС. Так, в работе⁴ указано, что валентным колебаниям перфторметильных групп соответствуют очень сильные полосы в ИК-спектре в интервале $1100\text{--}1300\text{ см}^{-1}$. В случае фосфинов эту корреляцию можно детализировать.

В ИК-спектрах фосфинов в интервале $1140\text{--}1235\text{ см}^{-1}$ наблюдаются две очень сильные полосы, которые можно условно отнести к колебаниям $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ (табл. 11). Отметим, что хотя колебания $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ и представляют собой смесь валентных и деформационных ($\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$) колебаний, они локализованы строго в пределах одной группы CF_3P и не взаимодействуют кинематически с движениями соседних фрагментов. Поэтому вариации частот $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ вызваны лишь динамическими причинами и, следовательно, отражают изменения электронного строения фосфорсодержащего «ядра» молекулы. Частота $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ растет по мере увеличения электроотрицательности заместителей при атоме фосфора (см. табл. 11).

Симметричные валентные колебания $\nu_s(\text{CF}_3)$ смешиваются с деформационными $\delta_s(\text{CF}_3)$ и с колебаниями $\nu(\text{P—C})$ (см. табл. 10). Участие атома фосфора обеспечивает возможность кинематического взаимодействия с соседними группами, которое особенно эффективно при совпадении «индивидуальных» частот. Именно по этой причине в ИК-спектрах соединений с одной группой CF_3P колебание $\nu_s(\text{CF}_3)$ проявляется одной очень сильной полосой в интервале $1100\text{--}1160\text{ см}^{-1}$, а в случае большего числа групп CF_3P наблюдаются две полосы в этой же области.

Выше (см. раздел II) мы особо выделили колебания $\nu(\text{P—C})$ и показали, что соответствующие линии КР имеют яркие отличительные признаки, общие для разнообразных ФОС с валентными связями $\text{P—C}(sp^3)$. Однако соединения, включающие группы CF_3P , представляют собой исключение: для них не удастся выделить колебания с выраженным преимущественным вкладом связи P—C . Колебания, обозначенные в работе⁴ как $\nu(\text{P—C})$, на самом деле представляют собой смешанные примерно в равных долях колебания $\delta_s(\text{CF}_3)$ и $\nu_s(\text{CF}_3)$, в которые вовлекаются также и колебания $\nu(\text{P—C})$ (см. табл. 10). Если полный интервал проявления

соответствующих полос в спектрах ФОС составляет $650\text{--}750\text{ см}^{-1}$, то в случае фосфинов он значительно уже: здесь наблюдаются одна или две сильные ИК-полосы в интервале $\sim 720\text{--}750\text{ см}^{-1}$. Соответствующие линии КР поляризованы и интенсивны.

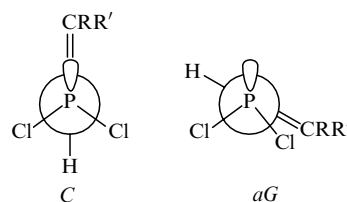
Связи P—C дают несколько больший вклад в колебания, обозначенные в работе⁴ как $\delta(\text{C—F})$, хотя последние нехарактеристичны по форме. Соответствующие ИК-полосы и линии КР ($\sim 410\text{--}470\text{ см}^{-1}$) весьма интенсивны, последние к тому же поляризованы, что облегчает их идентификацию.

Мы предлагаем использовать для идентификации обсуждаемых соединений также средние или слабые линии КР, соответствующие колебаниям с преимущественным участием $\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$, которые проявляются в интервале $520\text{--}570\text{ см}^{-1}$. Интенсивность полос $\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ в ИК-спектре может варьировать от очень слабой до сильной.

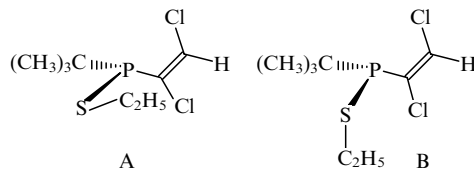
IV. Фосфины с неопределенными группировками у атома фосфора

К настоящему времени рассчитаны нормальные колебания только трех групп ненасыщенных соединений трехвалентного фосфора: молекулы, включающие фрагмент $\text{P—C}\equiv\text{C}$; ФОС с этинильными группами у атома фосфора; цианопроизводные фосфинов.

Представители первой группы — молекулы алкенилди-хлорфосфинов — могут существовать в конформациях *цис* (C) и *анти-гош* (aG).



Согласно данным колебательной спектроскопии⁷⁵ молекулы $\text{CH}_2=\text{CHP}(\text{Cl})_2$ (**25**) и $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHP}(\text{Cl})_2$ (**26**) в конденсированной фазе существуют преимущественно в *цис*-форме, а в жидком стирилдихлорфосфине (**27**) присутствуют оба вида конформеров. В молекуле *S*-этил-*трет*-бутил-1,2-дихлорвинилтиофосфинита (**28**) в силу действия стерических факторов связь $\text{C}=\text{C}$ зафиксирована в единственной *цис*-конформации относительно неподеленной электронной пары (НЭП) на атоме фосфора.⁷⁶ Однако за счет внутреннего вращения фрагмента $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$ в жидкости, по-видимому, реализуется смесь конформеров



В табл. 12 приведены интерпретированные спектры⁷⁵ простейшего из фосфинов с неопределенными группировками у атомов фосфора — соединения **25**.

Молекулы представителя второй группы ненасыщенных фосфинов — триэтилфосфина (**29**) — имеют симметрию C_{3v} , и их колебания типа A_2 неактивны в колебательных спектрах. Данные исследования⁷⁷ о колебательных спектрах соединения **29** приведены в табл. 13, отнесения⁷⁸ выполнены на основе расчета нормальных колебаний. К сожалению, в работе⁷⁸ не приведены ни формы колебаний, ни распределение потенциальной энергии по колебательным координатам, поэтому отнесения в табл. 13 приблизительны.

Колебательные спектры метилдицианофосфина (**30**) изучали в работе⁷⁹, а трицианофосфина (**31**) — в работах^{80–82}.

Таблица 11. Колебание $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ в спектрах ФОС.

Молекула	Отнесение	КР	ИК
CF_3PH_2	$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3), \delta_{\text{as}}(\text{CF}_3) (\parallel)$	1184, сл (г)	1187, о.с (г)
	$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3), \delta_{\text{as}}(\text{CF}_3) (\perp)$	1184, сл (г)	1187, о.с (г)
CF_3PI_2	$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3), \delta_{\text{as}}(\text{CF}_3) (\parallel)$		1177, о.с (г)
	$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3), \delta_{\text{as}}(\text{CF}_3) (\perp)$		1140, о.с (г)
CF_3PBr_2	$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3), \delta_{\text{as}}(\text{CF}_3) (\parallel)$	1184, ср (ж)	1190, о.с (г)
	$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3), \delta_{\text{as}}(\text{CF}_3) (\perp)$	1156, пл (ж)	1160, пл (г)
CF_3PCl_2	$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3), \delta_{\text{as}}(\text{CF}_3) (\parallel)$	1200, сл (ж)	1200, о.с (г)
	$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3), \delta_{\text{as}}(\text{CF}_3) (\perp)$	1184, ср (ж)	1176, ср (г)
CF_3PF_2	$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3), \delta_{\text{as}}(\text{CF}_3) (\parallel)$	1222, ср (г)	1222, о.с (г)
	$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3), \delta_{\text{as}}(\text{CF}_3) (\perp)$	1166, ср (г)	1170, пл (г)
$(\text{CF}_3)_2\text{PH}$	$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3), \delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$		1212, о.с (г)
	$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3), \nu(\text{CF}_3)$		1180, о.с (г)
$(\text{CF}_3)_3\text{P}$	$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3), \delta_{\text{as}}(\text{CF}_3) (\parallel)$		1235, с (г)
	$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3), \delta_{\text{as}}(\text{CF}_3) (\perp)$	1176, сл, ш (г)	1189, с (г)

Примечание. Здесь и в других таблицах: (\parallel) и (\perp) обозначают колебания, происходящие соответственно параллельно и перпендикулярно плоскости симметрии молекулы.

Таблица 12. Интерпретация колебательных спектров винилдихлорфосфина.

№	Симметрия	Отнесение	КР (ж)	ИК (ж)
4	A'	$\nu(\text{C}=\text{C})$, $\delta(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{PCH})$	1605, пл.сл, 0.20	1592, о.сл
		$\nu(\text{P}-\text{C})$	1595, ср, 0.17	
5	A'	$\delta(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{C}=\text{C})$	1392, ср, 0.22	1391, ср
6	A'	$\delta(\text{PCH})$, $\nu(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{CH}_2)$	1255, ср, 0.21	1255, сл
13	A''	$\gamma(\text{CH}_2)$	1028, о.сл	1037, о.сл
7	A'	$\nu(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{P}-\text{C})$	1010, сл	1011, ср
14	A''	$\chi(\text{C}=\text{C})$, $\gamma(\text{CH}_2)$, $\gamma(\text{PCH})$	971, сл	965/976, сл
8	A'	$\nu(\text{PC})$, $\nu(\text{CH}_2)$	720, ср, 0.42	719, с
15	A''	$\gamma(\text{PCH})$, $\nu(\text{PCl}_2)$	587, сл, 0.74	585, с
9	A'	$\nu_s(\text{PCl}_2)$, $\delta(\text{PCl}_2)$	502, о.с, 0.25	504, о.с
16	A''	$\nu_{as}(\text{PCl}_2)$	473, с, 0.42	473, о.с
10	A'	$\nu(\text{C}=\text{C})$	348, о.с, 0.15	347, сл
11	A'	$\delta(\text{PCl}_2)$	255, ср, 0.50	258, ср
17	A''	$\nu(\text{PCl}_2)$, $\gamma(\text{PCH})$	218, ср, 0.86	218, ср
12	A'	$\omega(\text{PCl}_2)$	190, с, 0.83	188, ср

Спектры, приведенные в исследовании⁸⁰, заметно отличаются от приведенных в работах^{81,82}, что, по-видимому, связано с химическими превращениями веществ в процессе подготовки образцов.⁸² Оба соединения в конденсированной фазе способны вступать в сильные межмолекулярные взаимодействия, приводящие к заметным смещениям пиков в спектрах (табл. 14) и даже к появлению новых полос по сравнению со спектрами газов. Так, в спектрах жидких и кристаллических цианофосфинов, а также их растворов в CH_3CN наблюдается интенсивный пик $\sim 630 \text{ см}^{-1}$ (см.^{79,81,82}), отсутствующий в спектрах паров или растворов в других растворителях. Его происхождение связано с межмолекулярными взаимодействиями с участием цианогрупп.^{79,82} Столь сильные эффекты затрудняют интерпретацию спектров жидких или кристаллических цианофосфинов. Отметим, что молекулы **31** имеют симметрию C_{3v} и их колебания типа A_2 неактивны в колебательных спектрах. Силовое поле молекулы **31** впервые оценено в работе⁸³. Однако среднеквадратичные амплитуды колебаний, рассчитанные на его основе, имели нереальные значения.⁸⁴ Поэтому в табл. 14 приведена теоретическая интерпретация спектров фосфина **31**, выполненная в работах^{84,85}. В статье⁸⁶ опубликованы результаты расчета нормальных колебаний спектров фосфина **30**.

Общей чертой спектров трех рассмотренных групп соединений является уменьшение частот валентных колебаний

Таблица 13. Интерпретация колебательных спектров триэтилфосфина.

№	Симметрия	Отнесение	КР (р) ^a	ИК (р) ^b
2	A ₁	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	2054, 100, п	2053, ср
10	E	$\delta(\text{C}\equiv\text{C})$	2054, 100, п	2053, ср
3	A ₁	$\delta(\text{C}\equiv\text{CH})$ ()	702, 2	696, о.с
11	E	$\delta(\text{C}\equiv\text{CH})$ ()	702, 2	696, о.с
12	E	$\delta(\text{C}\equiv\text{CH})$ (⊥)	654, 1	651, с, пл
13	E	$\nu_{as}(\text{PC}_3)$	643, 3	639, о.с
4	A ₁	$\nu_s(\text{PC}_3)$		614, сл
5	A ₁	$\delta(\text{PC}\equiv\text{C})$ ()	449, 2	444, ср
14	E	$\delta(\text{PC}\equiv\text{C})$ ()		423, ср
15	E	$\delta(\text{PC}\equiv\text{C})$ (⊥)	273, 4	270, ср
6	A ₁	$\delta_s(\text{PC}_3)$		131, ср, о.ш
16	E	$\delta_{as}(\text{PC}_3)$	106, 71, дп	100.5, о.сл ^c

^a Частоты усреднены по спектрам растворов в CCl_4 и в фуране.

^b Частоты усреднены по спектрам растворов в CCl_4 и в CS_2 .

^c Из спектра газа.

Таблица 14. Интерпретация колебательных спектров трицианофосфина.

№	Симметрия	Отнесение	КР (г)	КР (р) ^a	КР (к)	ИК (к)
1	A ₁	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	2197, с, п	2196, с, п	$\begin{cases} 2210, \text{сл} \\ 2205, \text{с} \end{cases}$	
6	E	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$		2190, о.сл		2201.2, с
2	A ₁	$\nu_s(\text{PC}_3)$, $\delta(\text{PCN})$ (⊥), $\delta_s(\text{PC}_3)$	625, сл, п	606, с, п	604, с	603, с
7	E	$\nu_{as}(\text{PC}_3)$		581, сл, дп	577, сл	
3	A ₁	$\delta(\text{PCN})$ (⊥), $\nu_s(\text{PC}_3)$, $\delta_{as}(\text{PC}_3)$	451, сл, п	464, сл, дп	469, ср	468, сл
8	E	$\delta(\text{PCN})$ (⊥), $\delta_{as}(\text{PC}_3)$	442, о.сл	452, сл, п	453, сл	452, сл
9	E	$\delta(\text{PCN})$ (), $\delta_{as}(\text{PC}_3)$		312, сл, дп	318, сл	314, ср
4	A ₁	$\delta_s(\text{PC}_3)$, $\delta(\text{PCN})$ (⊥)	128, ср, дп		(148, сл)	(145, сл)
10	E	$\delta_{as}(\text{PC}_3)$, $\delta(\text{PCN})$ ()	105, с, дп	(130, ср, дп)	(112, о.сл)	

Примечание. Частоты, для которых отнесение выполнено не очень надежно, взяты в скобки. ^a Раствор в CH_3CN .

кратных связей при атоме трехвалентного фосфора по сравнению с частотами соответствующих органических молекул. Так, частоты валентных колебаний группы $\text{C}=\text{C}(\text{P})$ (см. табл. 12) выходят за нижнюю границу интервала $1620-1680 \text{ см}^{-1}$, характерного для этиленов.⁸⁷ Как известно, введение галогенидных заместителей также снижает частоту валентных колебаний связи $\text{C}=\text{C}$, однако этот эффект не такой сильный, как в случае введения атома фосфора. Например, частота $\nu(\text{C}=\text{C})$ молекулы $\text{CCl}_2=\text{CHCl}$ составляет 1589 см^{-1} , тогда как для молекулы **28** она равна всего 1539 см^{-1} . То же наблюдается и для частоты $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ соединения **29** (см. табл. 13), которая понижена по сравнению с частотой этих колебаний в ацетилене и галогенидацетилене ($\sim 2085-2270 \text{ см}^{-1}$).^{87,88} Частоты валентных колебаний $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ молекул **30** и **31** также лежат заметно ниже интервала $2215-2260 \text{ см}^{-1}$, характерного для органических нитрилов.⁸⁷ Отметим, что проявление в спектрах чистых жидкостей или кристаллов пиков с частотой $\sim 2180-2217 \text{ см}^{-1}$ является аналитическим признаком групп PCN (см.¹). Небольшое перекрытие двух указанных выше интервалов^{1,87} не является проблемой в случае соединений трехвалентного фосфора, поскольку для них валентные колебания группы PCN всегда ниже 2215 см^{-1} . В то же время следует помнить, что частоты $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ галогонитрилов⁸⁹ лежат примерно в том же интервале, что и частоты $\nu(\text{PCN})$. Интенсивность полос колебаний $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ и $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ в ИК-спектрах может быть невелика, поэтому идентифицировать эти группы лучше по спектрам КР, в которых соответствующие линии — всегда достаточно интенсивны и поляризованы.

Спектроскопию КР также удобно привлекать для отнесения колебаний, которые Беллами⁸⁷ обозначил как $\delta(\text{CH}_2)$ и $\delta(\text{C}-\text{H})$: их линии поляризованы и имеют среднюю интенсивность. Колебание $\delta(\text{CH}_2)$ винильного радикала при атоме фосфора проявляется в интервале $1390-1410 \text{ см}^{-1}$, тогда как в спектрах монозамещенных этиленов оно имеет частоту $1410-1420 \text{ см}^{-1}$. Частота колебаний $\delta(\text{C}-\text{H})$ монозамещенных стиролов⁸⁷ лежит в диапазоне $1295-1310 \text{ см}^{-1}$, а для стирилфосфина **27** она равна 1335 см^{-1} . Интервал проявления $\delta(\text{C}-\text{H})$ в спектрах монозамещенных этиленов лежит в диапазоне $1290-1300 \text{ см}^{-1}$ (см.⁸⁷), а частота $\delta(\text{PCH})$ винильной группы при атоме фосфора колеблется в пределах $1250-1260 \text{ см}^{-1}$ (см. табл. 12). Частоты $\gamma(\text{CH}_2)$ и $\chi(\text{C}=\text{C})$ также «выпадают» из соответствующих интервалов, харак-

терных для этиленов.⁸⁷ Изменения аналитических частот колебаний алкенилфосфинов по сравнению с аналогичными частотами этиленов обусловлены не столько кинематическими эффектами, сколько влиянием атома фосфора на силовые постоянные алкенильного фрагмента.

V. Алкоксипроизводные трехвалентного фосфора

Изучены спектры как циклических, так и ациклических алкоксипроизводных трехвалентного фосфора. Простейшие ациклические молекулы *O*-метилдиметилфосфинита (**32**), метилдифторфосфита (**33**) и метилдихлорфосфита (**3**) согласно данным расчетов *ab initio*^{90–92} могут существовать в конформациях *T* и *G* (см. рис. 1; X = CH₃, F, Cl; Y = O; Z = CH₃). Исследование колебательных спектров фосфинита **32** и его изотопомеров CD₃OP(CH₃)₂, CH₃OP(CD₃)₂, CD₃OP(CD₃)₂ показало наличие обоих конформеров как в жидком, так и в газообразном состоянии.⁹³ В кристалле сохраняется только *транс*-форма. Следует отметить, что интерпретация неполных данных о спектрах фосфинита **32** (см.⁹⁴) согласуется с отнесениями, предложенными на основе квантовохимических неэмпирических расчетов.^{90,93}

Для молекулы соединения **33** ни в колебательных,^{91,95} ни в микроволновых⁹⁶ спектрах, ни в электронографическом эксперименте⁹⁷ не обнаружено признаков существования *гош*-конформеров. Поэтому в табл. 15 полосы в ИК-спектрах и линии КР фосфита **33** интерпретированы на основе расчетов *ab initio* колебаний одного лишь *транс*-конформера.⁹¹

Сведения о поворотной изомерии фосфита **3** противоречивы.^{92,98–103} Несмотря на это, существование *транс*-конформеров молекулы **3** не вызывает сомнений,^{92,102,103} и интерпретация спектров *транс*-формы выполнена на основе расчетов *ab initio* колебаний.⁹²

Молекула этилдихлорфосфита (**34**) способна существовать в пяти устойчивых конформациях¹⁰⁴ (см. рис. 2; X = Cl, Y = O). Однако экспериментально конформационная неоднородность фосфита **34** не обнаружена. При проведении расчета нормальных колебаний показано,¹⁰⁴ что наблюдаемые спектры могут быть отнесены к конформерам *Tt* и/или *Gt*. Интерпретация спектров, приведенная в табл. 16, основана на расчетах колебаний конформера *Tt*.²⁶

Молекула (β-тиоцианато)этилдихлорфосфита (**35**) способна существовать в двадцати трех устойчивых конформациях. Для жидкого состояния фосфита **35** характерно наличие по меньшей мере трех, а для кристаллического (при низких температурах) — как минимум двух форм.¹⁰⁵ Из-за сложности конформационного анализа не удалось однозначно опреде-

Таблица 15. Интерпретация колебательных спектров метилдифторфосфита.

№	Симметрия	Отнесение	КР (ж)	ИК (г)
5	A'	$r(\text{CH}_3)$, $\nu_{\text{as}}(\text{POC})$	1181, 15, п	1181, с
14	A''	$r(\text{CH}_3)$	1154, 50, дп	1151, ср ^a
6	A'	$\nu_{\text{as}}(\text{POC})$, $r(\text{CH}_3)$	1044, 50, п	1057, о.с
7	A'	$\nu_{\text{s}}(\text{PF}_2)$	816, 100, п	829, о.с
15	A''	$\nu_{\text{as}}(\text{PF}_2)$	778, 5, дп	797, о.с
8	A'	$\nu_{\text{s}}(\text{POC})$	778, 39, п	784, ср
9	A'	$r(\text{PF}_2)$, $\delta(\text{POC})$, $\delta(\text{PF}_2)$	536, 40, п	539, ср
16	A''	$t(\text{PF}_2)$, $\chi(\text{PO})$	370, 20, п	370, с
10	A'	$\delta(\text{PF}_2)$	351, 10, п	358, пл
11	A'	$\delta(\text{POC})$, $r(\text{PF}_2)$	218, 30, п	214, с
17	A'	$\chi(\text{PO})$, $\chi(\text{O}-\text{CH}_3)$, $t(\text{PF}_2)$	128, 10, дп	120, ср
18	A''	$\chi(\text{O}-\text{CH}_3)$, $\chi(\text{PO})$	81, 14, дп	

^a Из спектра кристалла.

Таблица 16. Интерпретация колебательных спектров этилдихлорфосфита.

№	Симметрия	Отнесение	КР (ж)	ИК (ж) ^a
8	A'	$\nu(\text{OC})$, $\nu(\text{CC})$, $\delta(\text{POC})$, $\delta(\text{OCC})$	1095, о.сл, 0.4	1095, о.сл
9	A'	$\nu_{\text{as}}(\text{POC})$, $\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{CH}_2)$	1022, о.сл	1022, о.с
10	A'	$\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{PO})$, $\nu(\text{CH}_3)$		963, с
22	A''	$r(\text{CH}_2)$, $r(\text{CH}_3)$	727, ср, 0.6	735, ср
11	A'	$\nu_{\text{s}}(\text{POC})$, $\nu(\text{CC})$, $\delta(\text{POC})$, $\nu(\text{CH}_2)$	727, ср, 0.6	735, ср
12	A'	$\nu_{\text{s}}(\text{PCl}_2)$	493, о.с, 0.3	500, с
23	A''	$\nu_{\text{as}}(\text{PCl}_2)$	443, ср, дп	450, с
13	A'	$\delta(\text{POC})$, $\delta(\text{OCC})$, $\nu(\text{PCl}_2)$	422, ср, 0.8	430, пл
14	A'	$\delta(\text{OCC})$, $\delta(\text{POC})$, $\nu(\text{PCl}_2)$	300, о.сл	
24	A''	$t(\text{PCl}_2)$, $\chi(\text{PO})$, $\chi(\text{OC})$	300, о.сл	
15	A'	$\delta(\text{PCl}_2)$	192, с, 0.6	
25	A''	$t(\text{PCl}_2)$, $\chi(\text{CC})$	150, сл, 0.67	
16	A'	$\delta(\text{POC})$, $\omega(\text{PCl}_2)$, $\delta(\text{PCl}_2)$	125, о.сл, дп	

^a Область частот ниже 400 см⁻¹ не регистрировали.

лить число и вид реализующихся конформеров молекулы **35**. Было лишь показано,¹⁰⁵ что энергетически предпочтительна взаимная *гош*-ориентация связей O—C и C—S. Интерпретация полос в ИК-спектрах и линий КР фосфита **35**, основана на расчетах колебаний всех его возможных конформеров.¹⁰⁵

Число публикаций, посвященных расчетам колебаний циклических алкоксипроизводных трехвалентного фосфора, невелико. Изучены пяти-, шести- и семичленные фосфациклы, включающие фрагмент P—O—C. Сначала рассмотрим сведения о спектрах и конформациях пятичленных молекул ФОС. Согласно данным колебательной спектроскопии,¹⁰⁶ 2-хлор-1,3,2-диоксафосфолан (**36**) конформационно однороден. На рис. 3 изображена устойчивая в газовой фазе конформация его молекулы (*a*-K_O, X = Y = O), сведения о которой получены в ходе электронографического исследования.¹⁰⁷ До опубликования этих данных расчет нормальных колебаний фосфолана **36** выполняли для симметричной конформации «конверт» с атомом фосфора, выходящим из плоскости других атомов цикла¹⁰⁶ (*a*-K_P). После выхода в свет работы¹⁰⁷ колебания были рассчитаны повторно¹⁰⁸ для несимметричного конформера *a*-K_O (см. рис. 3). В табл. 17 приведена эта версия интерпретации спектров.

2-Хлор-1,3,2-оксатиафосфолан (**37**) в жидком состоянии в растворах существует в виде смеси двух несимметричных конформеров, изображенных на рис. 3 (*a*-K_C и *e*-K_C; X = O, Y = S).^{108,109} Их колебательные спектры^{108,109} теоретически интерпретированы в работе¹⁰⁸.

2-Хлор-1,3,2-диоксафосфоринан (**38**) конформационно однороден.¹¹⁰ На основании электронографического исследования¹¹¹ была предложена конформация *a* его молекулы; в

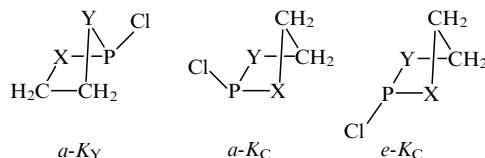


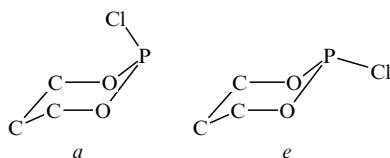
Рис. 3. Конформации «конверт» молекул 2-хлор-1,3,2-диокса(тиа)-фосфоланов с атомом Y в вершине и с псевдоаксиальной ориентацией связи P—Cl (*a*-K_Y), с атомом C в вершине и с аксиальной ориентацией связи P—Cl (*a*-K_C), с атомом C в вершине и с экваториальной ориентацией связи P—Cl (*e*-K_C).

Таблица 17. Интерпретация колебательных спектров 2-хлор-1,3,2-диоксафосфолана.

№	Отнесение	КР (ж)	ИК (ж) ^a
11	$\nu_{as}(\text{POC})$		1048, пл
12	$\nu_{as}(\text{CCO})$	1009, 20, п	1010, с
13	$r(\text{CH}_2)$		984, пл
14	$\nu(\text{CC}), \nu_{as}(\text{POC}), \delta(\text{CCO})$	922, 20, п	928, с
15	$\nu_s(\text{POC}), \nu_{as}(\text{POC}), r_{as}(\text{CH}_2)$	805, 100, п	809, ср
16	$\nu_{as}(\text{POC}), r(\text{CH}_2), \delta(\text{POC})$	767, 5	764, с
17	$\nu(\text{PO}), r(\text{CH}_2)$	754, 5	750, пл
18	$\delta_{as}(\text{CCO}), \delta_{as}(\text{POC})$	602, 10, п	597, ср
19	$\nu(\text{PCl})$	443, 70, п	445 с
20	$\delta(\text{OPO}), \delta_s(\text{POC})$	330, 60, п	
21	$\delta_{as}(\text{OPCl})$	258, 10, п	

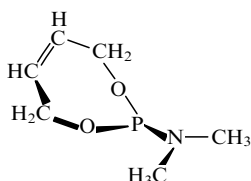
^a Область частот ниже 400 см^{-1} не регистрировали.

то же время анализ контуров полос в ИК-спектрах паров соединения **38** свидетельствует в пользу конформации *e*.¹¹⁰



В работах ^{110, 112} был выполнен расчет нормальных колебаний фосфоринана **38** для обеих конформаций.

Молекула 2-диметиламино-1,3,2-диоксафосфепина (**39**) существует преимущественно в несимметричной конформации.¹¹³



опираясь на которую и была проведена теоретическая интерпретация колебательных спектров.¹¹³

Результаты расчетов колебаний, представленные в табл. 15–17, позволяют установить природу полос, используемых в качестве спектральных признаков присутствия в молекулах различных групп AlkOP . Так, известно, что метоксигруппа у атома фосфора вызывает появление в ИК-спектрах сильной полосы $\sim 1010\text{--}1050\text{ см}^{-1}$, сильной или средней полос $\sim 700\text{--}800\text{ см}^{-1}$, средней или слабой (часто мультиплетной) полос $\sim 1150\text{--}1200\text{ см}^{-1}$. Происхождение первых двух полос связано с антифазными и синфазными валентными колебаниями связей P—O и O—C соответственно. Причем в антисимметричном колебании $\nu_{as}(\text{POC})$ большее участие принимает связь O—C , а в симметричном $\nu_s(\text{POC})$ — P—O . Отметим, что колебания $\nu_s(\text{POC})$ удобно идентифицировать и по спектрам КР, поскольку соответствующая линия довольно интенсивна и поляризована. Слабые линии КР и полосы в ИК-спектре в интервале $\sim 1150\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ обусловлены преимущественно маятниковыми колебаниями метильной группы.

Хорошо известны аналитические признаки группы $\text{C}_2\text{H}_5\text{OP}$ в ИК-спектрах:^{1–5} сильные полосы в интервалах $\sim 900\text{--}970$, $\sim 1010\text{--}1040\text{ см}^{-1}$ и средние или слабые полосы в областях $\sim 1090\text{--}1110$ и $\sim 1150\text{--}1170\text{ см}^{-1}$. Эти полосы обусловлены колебаниями сложной формы (табл. 16). Самое высокочастотное из них представляет собой маятниковое движение $r(\text{CH}_2)$. В интервале $\sim 1090\text{--}1110\text{ см}^{-1}$ проявляются преимущественно валентные колебания фрагмента OCC . Сильные полосы в ИК-спектре в той или иной

степени связаны с валентными антифазными колебаниями связей P—O , O—C и C—C (см. табл. 16, валентные колебания № 9 и № 10). Колебание $\nu_s(\text{POC})$ вызывает появление довольно интенсивных спектральных пиков как в ИК-спектрах, так и в спектрах КР (валентное колебание № 11). Они наблюдаются в интервале $\sim 700\text{--}800\text{ см}^{-1}$, причем соответствующая линия КР поляризована.

В этот интервал попадают частоты колебаний $\nu_s(\text{POC})$ не только этоксиальной, но и практически любой алкоксиальной группы при атоме трехвалентного фосфора. Диапазон немного расширен (до $\sim 690\text{--}820\text{ см}^{-1}$) лишь для циклических алкоксипроизводных. Конформационная неоднородность соединений, обусловленная внутренним вращением вокруг связи P—O , может приводить к появлению дублетов полос $\nu_s(\text{POC})$. Следует отметить, что при наличии в молекуле двух смежных групп POC их валентные колебания эффективно взаимодействуют через общий атом фосфора (см. раздел I). Например, в обсуждаемом диапазоне частот спектра 2-хлор-1,3,2-диоксафосфолана проявляются пульсационные колебания, соответствующие синхронному сжатию или растяжению обеих групп POC (см. табл. 17, колебания № 15) а также противофазные колебания этих фрагментов (колебания № 16). Полосы в ИК-спектре, обусловленные противофазными колебаниями $\nu_s(\text{POC})$, обычно более интенсивны, чем полосы синфазных колебаний. В то же время линии синфазных колебаний в спектрах КР симметричного очень интенсивные и сильно поляризованные, а противофазных, как правило, слабые.

Отметим, что частоты пульсаций 1,3,2-диоксафосфолановых циклов всегда выше частот синфазных колебаний $\nu_s(\text{POC})$ аналогичных ациклических ФОС, а также частот пульсаций 1,3,2-диоксафосфоринанов¹¹² и других подобных ненапряженных фосфацикланов (при одинаковых экзоциклических группах в диоксафосфолане и в сравниваемом с ним цикле большего размера). К тому же только в 1,3,2-диоксафосфоланах частота пульсаций выше частоты противофазных колебаний $\nu(\text{POC})$. В 1,3,2-диоксафосфоринанах и в ациклических диалкоксипроизводных наблюдается обратный порядок частот. Эти различия можно использовать в аналитических целях. Надежными спектральными признаками 1,3,2-диоксафосфолановых циклов при наличии экзоциклической связи P—Cl являются сильные полосы в ИК-спектрах и очень сильные поляризованные линии КР в области $\sim 440\text{--}460\text{ см}^{-1}$. Они обусловлены валентными колебаниями связи P—Cl . В молекулах 1,3,2-диоксафосфоринанов колебания $\nu(\text{P—Cl})$ взаимодействуют с деформационными колебаниями цикла. Два результирующих колебания проявляются интенсивными полосами в ИК-спектре и линиями КР в областях $\sim 400\text{--}430$ и $\sim 460\text{--}490\text{ см}^{-1}$. Для спектров ациклических монохлорфосфитов наиболее характерны интенсивные ИК-полосы в интервале $\sim 490\text{--}510\text{ см}^{-1}$. Таким образом, по легко идентифицируемым колебаниям $\nu(\text{P—Cl})$ можно не только различать 1,3,2-диоксафосфоланы и 1,3,2-диоксафосфоринаны, но и отличать их от соответствующих ациклических соединений.

Очень ярко проявляются в спектрах и колебания группы PCl_2 (см. табл. 16). Валентные симметричные колебания $\nu_s(\text{PCl}_2)$ молекул алкилдиалкоксифосфитов порождают очень интенсивные полосы в ИК-спектрах и линии КР в интервале $\sim 490\text{--}510\text{ см}^{-1}$. С антисимметричными колебаниями связано наличие менее интенсивных пиков в интервале $\sim 440\text{--}480\text{ см}^{-1}$. Идентификация этих колебаний по спектрам КР облегчается тем, что линии $\nu_s(\text{PCl}_2)$ сильно поляризованы, а $\nu_{as}(\text{PCl}_2)$ — деполаризованы или почти деполаризованы. В качестве мешающего фактора необходимо упомянуть появление в указанных интервалах дополнительных интенсивных пиков, связанных с деформационными колебаниями неразветвленных алкоксигрупп при атоме фосфора (см. табл. 16).

Деформационное колебание группы PCl_2 также характерно для алкилдиорфосфитов. Оно проявляется в интервале $\sim 190\text{--}220\text{ см}^{-1}$, причем его довольно просто идентифицировать в спектрах КР, поскольку соответствующая линия всегда сильная и степень ее деполаризации близка к 0.6.

Отметим, что колебательные спектры хлорфосфитов меняются при переходе соединений из одного фазового состояния в другое или при их растворении, что объясняется главным образом межмолекулярными взаимодействиями. Изменения особенно сильны для колебаний с участием связей P—Cl . Приведенные выше данные об интервалах проявления характеристических частот относятся к спектрам чистых жидкостей при комнатной температуре.

VI. Диалкиламидофосфиты

К настоящему времени известны всего четыре соединения с молекулами, включающими группы $\text{Alk}_2\text{NP}^{\text{III}}$, для которых были проведены расчеты нормальных колебаний. Простейшие из них — диметиламидодифторфосфит (**40**)^{114–116} и диметиламидодихлорфосфит (**41**)¹¹⁷ — конформационно однородны. Геометрическое строение молекулы **40** изучено методами рентгеноструктурного анализа,¹¹⁸ газовой электронографии¹¹⁹ и микроволновой спектроскопии.^{116,120} При этом в работе¹¹⁸ предложена плоская, а в статье¹¹⁹ — пирамидальная структура фрагмента $(\text{CH}_3)_2\text{NP}$. Позже результаты публикации¹¹⁹ были подвергнуты критике в работах^{116,120}, где получены структурные параметры молекулы **40**, согласующиеся с рентгеноструктурными данными исследования¹¹⁸. Электронографическое изучение^{121–123} молекул **41**, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{PCl}$ (**42**) и молекулы 1,3-диметил-2-хлор-1,3,2-диазафосфолана (**43**) также привело к выводам о практически плоском строении диалкиламидогруппы при атоме трехвалентного фосфора. Согласно данным работ^{116,118,120} в молекуле **40** эта группа ориентирована параллельно НЭП атома фосфора. Аналогичная конформация молекулы **41** предложена на основании изучения ее колебательных спектров¹¹⁷ и спектров ЯМР (см.¹²⁴). В то же время, по мнению авторов работы¹²¹, группа $(\text{CH}_3)_2\text{NP}$ ориентирована перпендикулярно НЭП атома фосфора. Для молекул **40**, **41** и полностью дейтерированного фосфина **41** были изучены спектры^{114,117} и проведен расчет нормальных колебаний¹²⁵ для конформаций, в которых плоскости диметиламиногрупп заслонены НЭП на атоме фосфора. При этом предполагалось, что молекулы не имеют элементов симметрии из-за несимметричной ориентации метильных групп.

Первоначальная эмпирическая интерпретация спектров фосфита **40** (см.¹¹⁷) существенно отличалась от интерпретации, проведенной на основании расчета (см.¹²⁵). Кроме того, в колебательных спектрах, опубликованных в работе¹¹⁷, наблюдались «лишние» по сравнению с данными более раннего исследования¹¹⁴ линии КР и полосы в ИК-спектре. Вероятно, они обусловлены примесью, образовавшейся в результате частичного гидролиза. По этой причине в табл. 18 наряду с данными расчета¹²⁵ помещены экспериментальные результаты из работы¹¹⁴. После выхода в свет работы¹²⁵ были опубликованы¹¹⁶ новые данные о спектрах фосфита **40** и его дейтероаналогов, которые несколько отличаются от приведенных в работе¹¹⁴.

Бис(диметиламидо)хлорфосфит и 1,3-диметил-2-хлор-1,3,2-диазафосфолан конформационно однородны.^{126,127} Равновесная конфигурация молекулы **43** характеризуется симметрией C_s (см.^{123,127}).

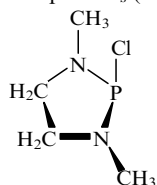


Таблица 18. Интерпретация колебательных спектров диметиламидодифторфосфита.

№	Отнесение	КР (ж)	ИК (г)
13	$r(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{PN})$, $\nu_s(\text{NC}_2)$, $\delta(\text{NC}_2)$	1306, ср, п	1307, ср
14	$\nu_{as}(\text{NC}_2)$, $r(\text{CH}_3)$		1195, ср
15	$r(\text{CH}_3)$	1103, о.сл	
16	$r(\text{CH}_3)$	1071, сл, дп?	1073, сл
17	$r(\text{CH}_3)$, $\nu_{as}(\text{NC}_2)$		1002, пл ^a
18	$\nu_{as}(\text{PNC})$, $r(\text{CH}_3)$	989, ср, дп?	989, с
19	$\nu_s(\text{PF}_2)$	792, ср, п?	814, с
20	$\nu_{as}(\text{PF}_2)$	743, ср, дп?	770, с
21	$\nu_s(\text{NC}_2)$, $\nu(\text{PN})$	705, о.с, п	704, ср
22	$\delta(\text{PF}_2)$, $r(\text{NC}_2)$	495, ср	501, сл.ш
23	$\delta(\text{NC}_2)$, $\delta(\text{PF}_2)$	393, сл	
24	$t(\text{PF}_2)$, φ ^{b,c}	393, сл	
25	$r(\text{NC}_2)$, $\delta(\text{PF}_2)$	336, ср	
26	$w(\text{PF}_2)$, $r(\text{NC}_2)$	239, сл	
27	φ , ^b χ ^b	173, сл	
28	χ , ^b φ ^{b,d}	97, о.сл	

^a Из спектра кристалла. ^b Буква φ обозначает выход связи P—N из плоскости CNC , χ — торсионные колебания вокруг связи P—N . ^c В работе¹¹⁶ к данному колебанию отнесены сильная полоса в ИК-спектре 343 см^{-1} и слабая линия КР 346 см^{-1} в спектрах низкотемпературных кристаллов. ^d В работе¹¹⁶ к данному колебанию отнесены слабые в колебательных спектрах пики $\sim 116\text{ см}^{-1}$.

Интерпретированные в работе¹²⁷ спектры фосфолана **42** приведены в табл. 19.

Колебательные спектры фосфита **43** (табл. 20) интерпретированы¹²⁷ в предположении, что обе диметиламиногруппы в его молекуле близки к заслонению НЭП на атоме фосфора. Результаты расчета частот колебаний такого конформера с симметрией C_s хорошо согласуются с экспериментальными данными.¹²⁷ В то же время следует отметить, что согласно электронографическим исследованиям¹²² конформация молекулы **42** несимметрична.

При анализе спектров амидофосфитов на основе расчетов нормальных колебаний (см. табл. 18–20) установлена природа полос, являющихся спектральными признаками группы $(\text{CH}_3)_2\text{NP}$. Известно,^{1–5} что в ИК-спектрах соединений, содержащих эти группы, присутствуют полосы средней или высокой интенсивности с частотой $\sim 1260\text{--}1320\text{ см}^{-1}$. Их происхождение связано преимущественно с колебанием, в котором симметричное растяжение обеих связей N—C (колебание $\nu_s(\text{NC}_2)$) сопровождается сжатием связи P—N (колебание $\nu(\text{P—N})$). Синхронное растяжение этих трех связей происходит с частотой $\sim 650\text{--}700\text{ см}^{-1}$. Соответствующие полосы в ИК-спектре, как правило, довольно слабые, а линии КР — интенсивные и сильно поляризованные.

Колебание $\nu_{as}(\text{NC}_2)$, в котором преобладают антифазные растяжения и сжатия связей N—C , взаимодействует с валентным колебанием $\nu(\text{P—N})$. Одно из двух результирующих колебаний проявляется сильной или средней полосой в ИК-спектре в интервале $1140\text{--}1210\text{ см}^{-1}$, причем для соединений трехвалентного фосфора эта полоса в основном находится в высокочастотной области указанного интервала. Другое суммарное движение $\nu(\text{P—N})$ и $\nu_{as}(\text{NC}_2)$ порождает сильную полосу в ИК-спектре¹ в диапазоне $\sim 935\text{--}1008\text{ см}^{-1}$ (в работах^{4,5} приведен более узкий интервал $\sim 940\text{--}980\text{ см}^{-1}$). Соответствующие линии КР обычно слабы, так же как и линии маятниковых колебаний $r(\text{CH}_3)$. Последние проявляются в ИК-спектрах молекул, содержащих группы $(\text{CH}_3)_2\text{NP}$, полосами средней интенсивности с частотой $\sim 1050\text{--}1080\text{ см}^{-1}$.

В случае ди- и триамидов в указанных интервалах может наблюдаться по два или даже по три спектральных пика (см. табл. 19, 20). Расщепляются главным образом полосы, обусловленные колебаниями с участием $\nu(\text{P—N})$ и $\nu_{as}(\text{NC}_2)$ в

Таблица 19. Интерпретация колебательных спектров бис(диметил-амидо)хлорфосфита.

№	Сим-метрия	Отнесение	КР (ж)	ИК (ж) ^а
13	A'	$r(\text{CH}_3), \nu(\text{PN}) - \nu_s(\text{NC}_2)$		1280, пл
41	A''	$r(\text{CH}_3), \nu(\text{PN}) - \nu_s(\text{NC}_2)$	1275, 6, 0.3	1271, с
14	A'	$\nu_{\text{as}}(\text{NC}_2), r(\text{CH}_3)$	1185, о.сл	1192, с
42	A''	$\nu_{\text{as}}(\text{NC}_2), r(\text{CH}_3)$	1140, о.сл, 0.8	1140, сл
43	A''	$r(\text{CH}_3)$	1090, о.сл	1095, сл
15	A'	$r(\text{CH}_3)$		1082, о.сл
16	A'	$r(\text{CH}_3)$	1060, 6, 0.8	1061, ср
44	A''	$r(\text{CH}_3)$		1029, о.с
17	A'	$r(\text{CH}_3)$		1029, о.сл
45	A''	$r(\text{CH}_3)$		1029, о.сп
46	A''	$\nu_s(\text{NC}_2) - \nu(\text{PN}), r(\text{CH}_3)$	980, 9, 0.8	980, о.с
18	A'	$\nu_s(\text{NC}_2) - \nu(\text{PN}), r(\text{CH}_3)$	960, 7, 0.8	960, о.с
47	A''	$\nu_s(\text{NC}_2) + \nu(\text{PN})$	695, сл, пл	698, с
19	A'	$\nu_s(\text{NC}_2) + \nu(\text{PN})$	670, 100, 0.12	671, ср
20	A'	$\nu(\text{PCl}), r(\text{NC}_2)$	490, о.сл	488, ср, ш
21	A'	$\nu(\text{PCl}), \delta(\text{PN}_2)$	410, 9, 0.4	415, ср, ш
48	A''	$\delta(\text{PN}_2), w(\text{NC}_2)$	410, 9, 0.4	
22	A'	$\nu(\text{PCl}), w(\text{NC}_2)$	385, 6, 0.4	
49	A''	$r(\text{NC}_2), w(\text{NC}_2)$	385, 6, 0.4	
23	A'	$\nu(\text{PCl}), \delta(\text{NC}_2)$	335, 67, 0.25	
50	A''	$r(\text{NC}_2), \delta(\text{NC}_2)$	335, 67, 0.25	
24	A'	$w(\text{NC}_2), \chi(\text{N}-\text{CH}_3)$	292, 52, 0.3	
51	A''	$w(\text{NC}_2), \chi(\text{N}-\text{CH}_3)$	292, 52, 0.3	
52	A''	$w(\text{NC}_2)$	125, 3.7, дп	

^а Область частот ниже 400 см⁻¹ не регистрировали.

интервале частот 1140–1210 см⁻¹ или $\nu_s(\text{NC}_2)$ в интервалах 935–1008 и 650–700 см⁻¹, причем это расщепление в основ-

Таблица 20. Интерпретация колебательных спектров 1,3-диметил-2-хлор-1,3,2-диазафосфолана.

№	Сим-метрия	Отнесение	КР (ж)	ИК (ж) ^а
10	A'	$w(\text{CH}_2), \nu(\text{P}-\text{N})$	1250, 1.6, п	
11	A'	$\nu(\text{N}-\text{CH}_3), t(\text{CH}_2)$	1238, 1.8, п	1235, с
36	A''	$\nu(\text{N}-\text{CH}_3), t(\text{CH}_2)$		1217, с
37	A''	$\nu_{\text{as}}(\text{PNCH}_3), t(\text{CH}_2)$	1205, 2.9, дп	1205, сл,пл
12	A'	$\nu_{\text{as}}(\text{PNCH}_3), t(\text{CH}_2)$	1180, 3.3, п	1180, о.сл
13	A'	$\nu(\text{N}-\text{CH}_2), r(\text{CH}_3), w(\text{CH}_2)$		1148, с
38	A''	$\nu(\text{N}-\text{CH}_2), r(\text{CH}_3), w(\text{CH}_2)$	1125, 1.6, 0.7	
39	A''	$r(\text{CH}_3)$	1085, 0.8, 0.8	
14	A'	$r(\text{CH}_3)$		1055, сл
15	A'	$r(\text{CH}_3), \nu(\text{C}-\text{C})$	1030, 9.5, 0.4	1030, с
40	A''	$r(\text{CH}_2)$	1012, пл, дп	1010, ср
41	A''	$\nu(\text{N}-\text{CH}_2)$	948, 2, 0.7	946, с
16	A'	$\nu(\text{N}-\text{CH}_2), \nu(\text{C}-\text{C})$	855, 1.4, 0.8	855, ш,пл
17	A'	$r(\text{CH}_2)$	830, 0.3	
18	A'	ν пульсационные	710, 100, 0.08	706, ср
42	A''	$\nu(\text{P}-\text{N})$	692, пл	692, ср
43	A''	δ кольца	597, 10.5, 0.86	595, сл
19	A'	$\nu(\text{P}-\text{Cl}), r(\text{P}-\text{Cl})$	490, 18.4, 0.34	490, ср
20	A'	$\nu(\text{P}-\text{Cl})$	392, 12.6, 0.3	
44	A''	$r(\text{N}-\text{CH}_3)$	355, 11, 0.83	
45	A''	$\gamma(\text{N}-\text{CH}_3), \chi$ кольца	310, пл	
21	A'	δ кольца	300, 29.5, п	
22	A'	$r(\text{N}-\text{CH}_3)$	268, 27.9, 0.25	
46	A''	$\chi(\text{N}-\text{CH}_3)$	245, ш,пл	
25	A'	$\gamma(\text{N}-\text{CH}_3)$	112, 30, 0.6	

^а Область частот ниже 400 см⁻¹ не регистрировали.

ном объясняют кинематическим взаимодействием диметил-аминогрупп через общий атом фосфора.¹²⁷

Представляет интерес сравнение спектров ациклического соединения **42** (см. табл. 19) и его циклического аналога **43** (см. табл. 20). Отличительной чертой колебательных спектров фосфолана **43** является наличие в них линий 1370, 1342 и 830 см⁻¹, принадлежащих метиленовым группам, а также 855 и 597 см⁻¹, обусловленных колебаниями кольца. Самая интенсивная линия в спектре КР циклического диамида **43** связана, как и в случае ациклического соединения **42**, с полносимметричным колебанием, в котором принимают участие связи P–N. Однако для фосфолана **43** частота этой линии смещена по сравнению с частотой для фосфита **42** от 670 к 710 см⁻¹, а частоты соответствующих антисимметричных колебаний (692 см⁻¹) остаются практически неизменными.

VII. Тиофосфиты

Интерпретированные спектры тиофосфитов описаны в литературе достаточно полно: изучали нормальные колебания циклических и ациклических молекул с одной, двумя и тремя группами RSP, где R — разнообразные алкильные радикалы, дитиокарбаматы и дитиофосфаты. Простейший из тиофосфитов — метилтиодихлорфосфит (**44**) — в жидкой и газовой фазах существует^{103, 128} в виде смеси конформеров *T* и *G* (см. рис. 1; X = Cl, Y = S, Z = CH₃). Колебательные спектры фосфита **44** интерпретированы в работе¹²⁹ на основе одной конформации. Авторы работы¹⁰³ уточнили отнесения, сделанные в работе¹²⁹, показав, что тиофосфит **44** конформационно неоднороден, и провели анализ его спектров на основе расчета нормальных колебаний. Эти результаты представлены в табл. 21.

Молекула этилтиодихлорфосфита (**45**) способна существовать в пяти устойчивых конформациях¹³⁰ (см. рис. 2; X = Cl, Y = S). Колебательные спектры фосфита **45** интерпретированы на основе расчета колебаний в работе¹³⁰. Показано, что в жидкости и растворах наблюдается внутреннее вращение как вокруг связи P–S, так и вокруг связи S–C. Однако не удалось установить, реализуются ли конформации *Gg* и *Gg'*, или хотя бы одна из них (можно только сказать, что их существование не противоречит экспериментальным данным). Поэтому в табл. 22, где приведена интерпретация спектров фосфита **45** по данным работ^{130, 131}, имеются спектральные пики, которые можно отнести либо к конформерам *Tg*, либо к *Tg*, *Gg* и *Gg'* одновременно. Такие пики помечены буквой *g*. Полосы, которые можно отнести к конформерам *Gi*, *Gg* и *Gg'*, обозначены буквой *G*.

Молекула *n*-пропилтиодихлорфосфита (**46**) может иметь 14 спектрально различимых конформаций, три из которых

Таблица 21. Интерпретация колебательных спектров метилтиодихлорфосфита.^а

№	Сим-метрия	Отнесение	КР (ж)	ИК (ж) ^б
7	A'	$\nu_s(\text{PCl}_2(\text{G}))$	516, ср	520, пл
		$\nu_s(\text{PCl}_2)$	496, ср	496, с, ш
		$\nu_{\text{as}}(\text{PCl}_2(\text{G}))$	481, пл	
15	A''	$\nu_{\text{as}}(\text{PCl}_2)$	474, с	472, с
8	A'	$\nu(\text{P}-\text{S})$	461, ср	466, с, ш
9	A'	$\delta(\text{PSC})$	318, с	
		$\delta(\text{PSC}(\text{G}))$	262, с	
16	A''	$t(\text{PCl}_2)$	202, о.с	
10	A'	$\delta(\text{PCl}_2)$	185, ср	
		$w(\text{PCl}_2(\text{G}))$	168, сл	
11	A'	$w(\text{PCl}_2)$	150, пл	

^а См. примечание к табл. 2. ^б Область частот ниже 400 см⁻¹ не регистрировали.

Таблица 22. Интерпретация колебательных спектров этилтиоди-хлорфосфита.^a

№	Сим-метрия	Отнесение	КР (ж)	ИК (ж) ^b
22	A''	$r(\text{CH}_2(g))$		780, о.сл
10	A'	$r(\text{CH}_2)$	765, л	765, сл
		$\nu(\text{SC}), \delta(\text{SCC}), \delta(\text{PSC})$	655, 18, п	655, сл
		$\delta(\text{SC}), \delta(\text{SCC}), \delta(\text{PSC}(g))$	645, 21, п	645, сл
11	A'	$\nu_s(\text{Cl}_2\text{PS}(G))$	510, 36, п	514, о.с
12	A'	$\nu_s(\text{Cl}_2\text{PS})$	500, пл, п	500, о.с
		$\nu_s(\text{PCl}_2), \nu(\text{P}-\text{S})$	474, 100, п	476, о.с
		$\nu_{as}(\text{PCl}_2(Tg, Gt, Gg, Gg'))$	493, пл, дп	
23	A''	$\nu_{as}(\text{PCl}_2)$	460, пл, дп	
		$\delta(\text{SCC}), \delta(\text{PSC}(g))$	340, 11, п	
13	A'	$\delta(\text{SCC}), \delta(\text{PSC})$	320, 4, п	
14	A'	$\delta(\text{PSC}), \delta(\text{SCC})$	260, 27, п	
		$\delta(\text{PSC}), \delta(\text{SCC}(G))$	248, 32, п	
24	A''	$t(\text{PCl}_2)$	190, 44, дп	
15	A'	$\delta(\text{PCl}_2)$		
16	A'	$w(\text{PCl}_2), \delta(\text{SCC})$	135, 10, п	

^a См. примечание к табл. 3. ^b Область частот ниже 400 см⁻¹ не регистрировали.

представлены на рис. 4. В ходе исследования колебательных спектров фосфита **46** были рассчитаны частоты и формы колебаний всех возможных конформеров и показано присутствие в жидкости и растворах конформаций *T*, *G*, *gt'*, *tt'*, *gg'* и *tg'* (смысл обозначений ясен из рис. 4).¹³² Установить точный состав столь сложной смеси конформеров не удалось.

Молекула изопропилтиодихлорфосфита (**47**) может иметь пять спектрально различных конформаций (рис. 5). В колебательных спектрах жидкого тиофосфита **47** наблюдаются полосы, связанные с внутренним вращением вокруг связей P—S и S—C молекулы.¹³² При кристаллизации соединения остается единственный конформер *Tg*.

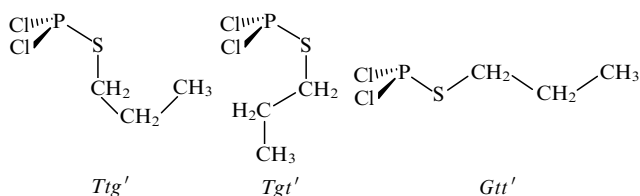


Рис. 4. Конформеры молекулы *n*-пропилтиодихлорфосфита. *Tlg'* — *транс,транс,гош*, *Tgt'* — *транс,гош,транс* *Gtt'* — *гош,транс,транс*; *T* и *G* обозначают *транс*- и *гош*-конформации за счет вращения вокруг связи P—S, *t* и *g* — вокруг связи S—C, *t'* и *g'* — вокруг связи C—C.

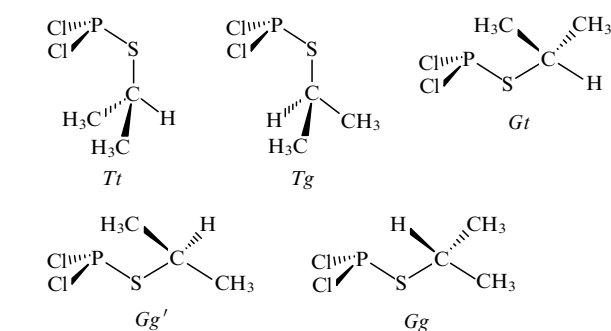
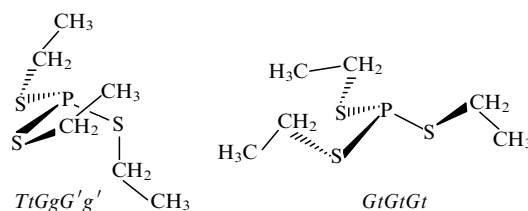


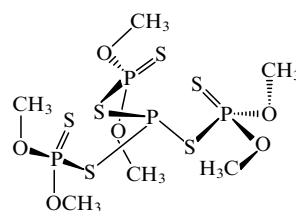
Рис. 5. Конформеры молекулы изопропилтиодихлорфосфита. *Tt* — *транс,транс*, *Tg* — *транс,гош*, *Gt* — *гош,транс*, *Gg* — *гош,гош*, *Gg'* — *гош,гош'*.

Число возможных конформаций молекулы триэтилтиофосфита (**48**) достигает 36. Тем не менее экспериментальные данные о спектрах жидкого тиофосфита **48** и его растворов можно объяснить,¹³⁰ допустив существование всего лишь двух конформеров.

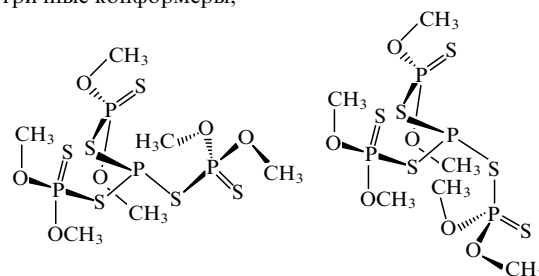


Здесь первая пара букв описывает конформацию одной группы C₂H₅SP молекулы **48**, а следующие две пары — конформации остальных двух таких же групп. Согласно данным работы¹³⁰ при кристаллизации соединения **48** остается только один конформер *TtGgG'g'*.

В кристаллической фазе равновесная конфигурация молекулы трис(диметилдитиофосфат)фосфита (**49**) имеет симметрию C₃ (см.¹³³)

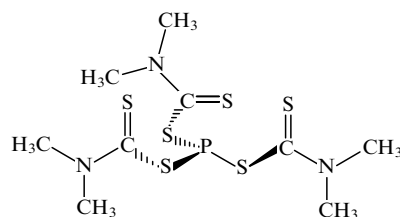


В жидкости и растворах появляются также другие, несимметричные конформеры,¹³⁴



что вызывает появление дополнительных пиков в спектрах. Расчеты колебаний всех возможных форм молекулы **49** показывают,¹³⁴ что дополнительные полосы могут быть отнесены к двум последним конформерам. Некоторые полосы отнесены к конформерам, которые получаются из всех трех конформаций при переходах метоксильных групп фрагмента (CH₃O)₂P(=S) из конформации *гош'*, *гош* относительно связи P=S в конформацию *гош,гош* или *гош,транс*. Присутствие других конформеров также не противоречит спектральному эксперименту.¹³⁴

Равновесная конфигурация молекулы трис(диметилдитиокарбамато)фосфита (**50**) в кристаллической фазе принадлежит к группе симметрии C₃ (см.¹³⁵).



По данным колебательной спектроскопии¹³⁶ фосфит **50** в растворах остается конформационно однородным.

Согласно результатам электронографического исследования¹³⁷ молекула 2-хлор-1,3,2-дитиафосфолана (**51**) существует

Таблица 23. Интерпретация колебательных спектров 2-хлор-1,3,2-дитиофосфолана.

№	Отнесение	КР (ж)	ИК (ж) ^a
11	$\nu(\text{C}-\text{C})$	987, 0, 0.73	990, сл
12	$r(\text{CH}_2)$	938, 0, 0.45	942, ср
13	$r(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{CCS})$	825, 0, 0.78	830, сл
14	$\nu(\text{C}-\text{S})$, $\delta(\text{CCS})$, $r(\text{CH}_2)$	664, 10, 0.43	665, сл
15	$\nu(\text{C}-\text{S})$, $\delta(\text{CCS})$	646, 50, 0.13	647, ср.с
16	$\nu(\text{P}-\text{Cl})$, $\nu_s(\text{PS}_2)$	480, 100, 0.1	482, сл, ш
17	$\delta(\text{PSC})$, $\delta(\text{CCS})$	440, 40, 0.76	442, сл
18	$\nu(\text{P}-\text{S})$, $\delta(\text{CCS})$	415, 40, 0.30	420, сл, ш
19	$\nu(\text{PS}_2)$	362, 50, 0.27	352, ср.с
20	$\delta(\text{PSC})$, $\delta(\text{SPS})$, $\delta(\text{SPCl})$	255, 10, 0.67	256, сл
21	$\delta(\text{SPS})$, $\delta(\text{CCS})$	196, 30, 0.63	
22	$\delta(\text{SPCl})$	175, 40, 0.85	
23	ring puckering ^b	102, 20, 0.78	
24	ring puckering ^b	102, 20, 0.78	

^a Область частот ниже 400 см^{-1} не регистрировали. ^b Неплоское колебание.


в симметричной конформации «конверт» с атомом фосфора в вершине и с аксиально ориентированной связью $\text{P}-\text{Cl}$. Однако по данным ЯМР (см.¹³⁸) и колебательной спектроскопии¹⁰⁸ молекула фосфолана **51** несимметрична. Расчеты в рамках молекулярной механики предсказывают для нее конформацию $a\text{-K}_C$ (см. рис. 3; $\text{X} = \text{Y} = \text{S}$). В табл. 23 приведена теоретическая интерпретация колебательных спектров фосфолана **51**, выполненная именно для этой конформации.¹⁰⁸ Экспериментальные параметры спектров, приведенные в работе¹⁰⁸ для жидкого фосфолана **51**, совпадают с ранее опубликованными,¹³⁹ за исключением степеней деполаризации линий КР.

В спектрах всех рассмотренных алкилтиофосфитов наиболее ярко проявляются валентные колебания связей $\text{P}-\text{S}$ и $\text{S}-\text{C}$. Колебания $\nu(\text{S}-\text{C})$ могут смешиваться с деформациями тиоалкильной группы и фрагмента PSC (табл. 24), что приводит к вариациям интенсивности соответствующих полос в ИК-спектре от слабой до средней и линий КР — от средней до сильной. Вклад фосфорсодержащей части молекулы в потенциальную энергию данного колебания крайне мал, поэтому его частота определяется строением тиоалкильной группы. В силу сказанного, аналитические спектральные интервалы⁸⁷ для различных сероорганических соединений остаются практически неизменными и в случае ФОС. Валентные колебания связи $\text{S}-\text{C}$ легче идентифицировать в спектрах КР, в которых они достаточно интенсивны и поляризованы. Их контуры мультиплетны, если внутреннее вращение тиоалкильных групп вокруг связи $\text{S}-\text{C}$ может приводить к их неэквивалентным ориентациям относительно связи $\text{P}-\text{S}$.

Связи $\text{P}-\text{S}$ также желательно идентифицировать с привлечением спектроскопии КР. Валентные колебания $\nu(\text{P}-\text{S})$ в молекулах алкилтиодихлорфосфитов сильно взаимодействуют с валентными симметричными колебаниями группы PCl_2 . Одно из двух результирующих колебаний проявляется сильными полосами в ИК-спектре и средними или сильными поляризованными линиями в спектре КР в интервале $\sim 490\text{--}530\text{ см}^{-1}$. Второму отвечают очень сильные поляризованные линии КР и сильные полосы в ИК-спектре с частотой $\sim 460\text{--}480\text{ см}^{-1}$. Все эти полосы, как правило, мультиплетны при наличии конформационной неоднородности соединений, причем поляризованные линии КР могут иметь деполаризованные «плечи».

Колебания $\nu(\text{P}-\text{S})$ могут взаимодействовать и с колебаниями других групп при атоме фосфора (см. табл. 24). Тем не менее наличие сильной поляризованной линии КР и средней или сильной ИК-полосы в интервале $\sim 470\text{--}540\text{ см}^{-1}$ может рассматриваться как надежный спектральный признак оди-

Таблица 24. Колебания фрагментов молекул с участием связей $\text{P}-\text{S}$, $\text{P}-\text{Cl}$ и $\text{S}-\text{C}$ в спектрах ФОС.

Молекула	Отнесение	КР (ж)	ИК (ж)
CH_3SPCl_2	$\nu_s(\text{PCl}_2(G))$	516, ср	520, пл
	$\nu_s(\text{PCl}_2(T))$	496, ср	496, с, ш
	$\nu_{as}(\text{PCl}_2(G))$	481, пл	472
	$\nu_{as}(\text{PCl}_2(T))$	474, с	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SPCl}_2$	$\nu(\text{P}-\text{S})$	461, ср	466, с, ш
	$\nu(\text{S}-\text{C})$, $\delta(\text{SCC})$, $\delta(\text{PSC}(t))$	655, ср, п	655, сл
	$\nu(\text{S}-\text{C})$, $\delta(\text{SCC})$, $\delta(\text{PSC}(g))$	645, ср, п	645, сл
	$\nu_s(\text{Cl}_2\text{PS}(G))$	510, с, п	514, о.с
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{SPCl}_2$	$\nu_s(\text{Cl}_2\text{PS}(T))$	500, пл, п	500, о.с
	$\nu_s(\text{PCl}_2)$, $\nu(\text{P}-\text{S})$	474, о.с, п	476, о.с
	$\nu_{as}(\text{PCl}_2(Tg, Gt, Gg))$	493, пл, дп	
	$\nu_{as}(\text{PCl}_2(Tt))$	460, пл, дп	
$\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{SPCl}_2$	$\nu(\text{S}-\text{C})$, $\delta(\text{SCC}(tt'))$	720, пл	
	$\nu(\text{S}-\text{C})$, $\delta(\text{SCC}(tg'))$	645, сл, п	
	$\nu(\text{S}-\text{C})$, $\delta(\text{SCC}(gg'))$	635, сл, п	
	$\nu_s(\text{Cl}_2\text{PS}(G))$	510, с, п	
	$\nu_s(\text{Cl}_2\text{PS}(T))$	500, пл	
	$\nu_s(\text{PCl}_2)$, $\nu(\text{P}-\text{S})$	475, о.с, п	
	$\nu_{as}(\text{PCl}_2(Tg, Gt, Gg))$	492, пл, дп	
	$\nu_{as}(\text{PCl}_2(Tt))$	455, с, дп	
	$\nu(\text{S}-\text{C}(g))$	615, сл, п	
	$\nu(\text{S}-\text{C}(t))$	610, пл	
	$\nu_s(\text{Cl}_2\text{PS}(G))$	527, с, п	
	$\nu_s(\text{Cl}_2\text{PS}(T))$	505, пл, п	
	$\nu_s(\text{PCl}_2)$, $\nu(\text{P}-\text{S})$	475, о.с, п	
	$\nu_{as}(\text{PCl}_2(G))$	490, пл, дп	
	$\nu_{as}(\text{PCl}_2(T))$	450, пл, дп	
	$\nu(\text{S}-\text{C})$, $\delta(\text{SCC})$, $\delta(\text{PSC}(t))$	665, пл, 0.5	
	$\nu(\text{S}-\text{C})$, $\delta(\text{SCC})$, $\delta(\text{PSC}(g))$	650, с, 0.3	650, сл
	$\nu(\text{P}-\text{S})$, $r(\text{PCCl}(G))$	498, о.с, 0.1	503, ср
	$\nu(\text{P}-\text{S})$, $r(\text{PCCl}(T))$	482, пл, 0.3	486, ср
	$\nu(\text{C}-\text{S})$, $\delta(\text{CCS})$, $\delta(\text{CCO})$	679, с, 0.35	680, сл
	$\nu(\text{P}-\text{Cl})$	469, о.с.ш, 0.3	470, о.с
	$\nu(\text{P}-\text{S})$	414, о.с.ш, 0.3	415, о.с
	$\nu(\text{C}-\text{S})$, $\delta(\text{CCS})$, $r(\text{CH}_2)$	664, сл, 0.4	665, сл
	$\nu(\text{C}-\text{S})$, $\delta(\text{CCS})$	646, сл, 0.1	647, ср.с
	$\nu(\text{P}-\text{Cl})$, $\nu_s(\text{PS}_2)$	480, о.с.ш, 0.1	482, сл, ш
	$\nu(\text{P}-\text{S})$, $\delta(\text{CCS})$	415, с.ш, 0.3	420, сл, ш
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_3\text{P}$	$\nu(\text{PS}_2)$	362, с, 0.3	352, ср.с
	$\nu_{as}(\text{PS}_3)$	515, пл, п?	513, с
	$\nu_{as}(\text{PS}_3)$	485, с, дп?	485, о.с
	$\nu_s(\text{PS}_3)$	485, о.с, п	455, с
$[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{S}]_3\text{P}$	$\nu_s(\text{PS}_3(gg))$, $\nu_s(\text{PS}_3)$	523, с ^a	523, ср ^a
	$\nu_s(\text{PSP})$	498, о.с, п ^a	498, пл ^a
	$\nu(\text{P}^{\nu}\text{S})$, $\nu_{as}(\text{PSP})$	485, пл, дп ^a	485, сл ^a
	$\nu_s(\text{PS}_3)$, $\nu_{as}(\text{PS}_3)$	483, с ^b	485, о.сл ^b
$[(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{S})\text{S}]_3\text{P}$		464, с ^b	465, ср ^b

^a Расплав. ^b Кристалл.

ночной связи $\text{P}-\text{S}$, а ее мультиплетность — как признак наличия различных конформеров, образующихся при внутреннем вращении вокруг этой связи. Приведенный диапазон справедлив для ациклических молекул. В случае циклических

тиофосфитов частоты валентных колебаний связей P—S могут значительно снижаться.

В молекулах триалкилтритиофосфитов валентные колебания трех связей P—S эффективно взаимодействуют, порождая три новых результирующих движения (см. табл. 24). Симметричные валентные колебания всех трех связей P—S группы PS₃ проявляются в спектральном интервале ~ 430–470 см⁻¹. Соответствующие линии КР — очень интенсивные и сильно поляризованные, а полосы в ИК-спектре — средние или сильные. Два антисимметричных колебания $\nu_{as}(PS_3)$ проявляются очень сильными ИК-полосами и сильными линиями КР в интервале ~ 460–500 см⁻¹ и пиками средней интенсивности в интервале ~ 500–570 см⁻¹. Все перечисленные колебания могут быть конформационно чувствительными, поэтому в случае конформационной неоднородности тритиофосфитов в указанных интервалах могут наблюдаться «лишние» спектральные пики.

Если молекулы тритиофосфитов имеют симметрию C₃, то оба антисимметричных колебания $\nu_{as}(PS_3)$ становятся вырожденными, т.е. совпадают по частоте. Такое вырождение можно наблюдать в спектрах тиофосфита **50** (см. табл. 24), где имеется только один пик $\nu_{as}(PS_3)$. В этих спектрах, в отличие от спектров триалкилтритиофосфитов, симметричное колебание $\nu_s(PS_3)$ имеет более высокую частоту (~ 485 см⁻¹), чем антисимметричное колебание $\nu_{as}(PS_3)$ (~ 465 см⁻¹).

Последнее справедливо и в случае фосфита **49** (см. табл. 24): частота $\nu_s(PS_3)$ составляет почти 500 см⁻¹, а $\nu_{as}(PS_3)$ — 485 см⁻¹. Примерно в этом же спектральном интервале (~ 480–510 см⁻¹ по данным Томаса¹) обычно присутствуют полосы в ИК-спектре и линии КР, характерные для соединений, содержащих группу P^{III}SP. Как можно видеть из табл. 24, их следует отнести к валентным колебаниям этой группы.

VIII. Соединения со связями Si—P, Ge—P, P—P

Силилфосфин (**52**), трифторсилилфосфин (**53**) и гермилфосфин (**54**) представляют собой немногочисленные примеры соединений трехвалентного фосфора с элементами IV группы, для которых рассчитаны нормальные колебания. Интерпретация спектров фосфина **52** и полностью дейтерированного фосфина **52** была выполнена в работах^{140, 141}. Авторы статьи¹⁴¹ провели совместный анализ спектров обеих молекул, в ходе которого изменили некоторые отнесения, предложенные ранее в исследовании¹⁴⁰. Колебательные спектры фосфина **53** и полностью дейтерированного фосфина **53** интерпретированы на основе расчета частот и форм нормальных колебаний в работе¹⁴², а спектры фосфина **54** и трех его дейтеропроизводных изучены в статье¹⁴³.

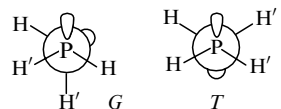
Отличительной чертой колебательных спектров силил- и гермилфосфинов является наличие в них пиков, обусловленных преимущественно валентными колебаниями $\nu(\text{Si—P})$ и $\nu(\text{Ge—P})$. Колебание $\nu(\text{Si—P})$ проявляется в интервале ~ 300–530, а $\nu(\text{Ge—P})$ — в интервале ~ 290–410 см⁻¹. Оба валентных колебания могут смешиваться со скелетными деформациями молекул (табл. 25). По-видимому, эти изменения формы колебаний обуславливают значительные вариации интенсивности соответствующих пиков. Для $\nu(\text{Si—P})$ ациклических ФОС можно указать более узкий интервал ~ 380–530 см⁻¹. Характерные для всех первичных фосфинов колебания — $\nu_{as}(\text{PH}_2)$, $\nu_s(\text{PH}_2)$, $\delta(\text{PH}_2)$ — проявляются в спектрах обсуждаемых соединений примерно так же, как и для алкилфосфинов. Для первичных фосфинов частоты $\nu(\text{PH}_2)$ несколько выше, а $\delta(\text{PH}_2)$ — ниже частот, указанных в разделе II.

В табл. 25 частоты этих характеристических колебаний фосфиногруппы приведены также и для молекулы дифосфина

Таблица 25. Спектральные проявления характеристических колебаний молекул X_nAPY_m (A = Si, Ge, P).

Молекула	Отнесение	КР	ИК
H ₃ SiPH ₂	$\nu_{as}(\text{PH}_2)$		2312 (г)
	$\nu_s(\text{PH}_2)$		2312 (г)
	$\delta(\text{PH}_2)$		1072 (г)
	$\nu(\text{Si—P})$		454 (г)
F ₃ SiPH ₂	$\nu_{as}(\text{PH}_2)$		2318, с (г)
	$\nu_s(\text{PH}_2)$	2310, с (ж)	2312, с (г)
	$\delta(\text{PH}_2)$	1062, о.сл (ж)	1069, с (г)
	$\nu(\text{Si—P}), \delta_s(\text{SiF}_3)$	507, о.с (ж)	512, о.с (г)
H ₃ GePH ₂	$\nu_{as}(\text{PH}_2)$	2304, дп (ж)	2320, с (г)
	$\nu_s(\text{PH}_2)$	2293, п (ж)	2310, с (г)
	$\delta(\text{PH}_2)$		{ 1080, R ср.сл (г) ^b 1065, P ср.сл (г) ^b
	$\nu(\text{Ge—P}), \nu(\text{PH}_2)$	363, п	{ 371, R? 352, P?
H ₂ PPh ₂	$\nu_{as}(\text{P—H})$		2299, о.с (к)
	$\nu_s(\text{P—H})$	2295, о.с (к)	2312, о.с (г)
	$\nu_{as}(\text{P—H}')^a$	2320, о.с (г)	2281, о.с (к)
	$\nu_s(\text{P—H}')^a$	2268, о.с (к)	
	$\delta(\text{PH}_2), \delta(\text{PPH}) (\text{B})^c$	1054, с (к)	1081 (г)
	$\delta(\text{PH}_2), \delta(\text{PPH}) (\text{A})^c$	1037, с (к)	
I ₂ PPI ₂	$\nu(\text{P—P})$	438, с (г)	
	$\nu(\text{P—P}), \nu(\text{P—I})$	319, о.сл (к)	
	$\nu(\text{P—I}), \nu(\text{P—P})$	307, о.с (к)	
(CF ₃) ₂ PP(CF ₃) ₂	$\nu(\text{P—P}), \nu_s(\text{PC}_2)$	486, ср, п (ж)	~ 497, о.сл (г)

^a Смысл обозначений H' ясен из ньюменовских проекций возможных конформаций дифосфина и его производных:



^b R и P — ветви контуров ИК-полос. ^c Тип симметрии колебания.

(**55**). Видно, что частоты валентных и деформационных колебаний групп PH₂ молекулы **55** заметно выходят за пределы интервалов их проявления, характерных для алкил-, силил-, гермилфосфинов и их галогенпроизводных.

В случае молекулы **55** обнаружены только конформеры G (см.^{144–146}). Колебательные спектры дифосфина изучали неоднократно.^{144, 147–149} В табл. 25 приведены результаты их интерпретации,¹⁴⁴ основанной на расчетах колебаний молекул **55** и P₂H₂D₂. Отнесения, выполненные в рамках расчетов *ab initio*¹⁴⁶ силового поля молекулы **55**, мало отличаются от приведенных.

При первоначальной интерпретации спектров растворов тетраодифосфина (**56**) также предполагалась *gauche*-конформация его молекулы.¹⁵⁰ Однако затем было показано,¹⁵¹ что как в кристалле, так и в растворах наблюдается *trans*-конформация. С учетом результатов расчета нормальных колебаний **56** (см.¹⁵²) некоторые отнесения в низкочастотной области были изменены по сравнению с отнесениями в работе¹⁵⁰.

Колебательные спектры тетраакс(трифторметил)дифосфина (**57**) интерпретированы¹⁵³ в предположении, что молекула **57** существует в единственной *trans*-конформации, принадлежащей к группе симметрии C_{2h}. Для этой симметрии колебания типа A_g и B_g должны проявляться только в спектрах КР, а типа A_u и B_u — только в ИК-спектрах, т.е. должен выполняться так называемый альтернативный запрет. Однако данные спектроскопических исследований¹⁵³ показывают, что запрет не выполняется. Тот факт, что полоса ИК-поглощения $\nu(\text{P—P})$ (см. табл. 25) имеет низкую интенсивность необязательно является следствием альтерна-

тивного запрета. Известно, что эти полосы бывают малоинтенсивными и в отсутствие симметрии у молекул со связью P—P. Поэтому вывод¹⁵³ о симметрии C_{2h} молекулы **57**, базирующийся на низкой интенсивности полосы $\nu(P-P)$, не очень убедителен. Соответственно, результаты теоретической интерпретации спектров¹⁵³ могут оказаться не вполне строгими.

Что касается идентификации связи P—P в дифосфинах, то ее лучше проводить по спектрам КР, в которых колебание $\nu(P-P)$ проявляется в виде поляризованной (в случае газов, жидкостей или растворов) линии средней или высокой интенсивности в интервале $\sim 300-530\text{ см}^{-1}$.

IX. Поворотная изомерия соединений трехвалентного фосфора и ее проявление в колебательных спектрах

1. Общие положения

Если молекула за счет заторможенного внутреннего вращения может переходить из одной устойчивой конформации в другую и если конформеры не являются зеркальными отображениями друг друга, то частоты их колебаний могут не совпадать. По этой причине колебательные спектры конформационно неоднородных ФОС содержат больше полос и линий, чем следует ожидать для единственной формы молекулы. Как правило, чувствительными к поворотам одной части молекулы вокруг связи X—Y относительно другой ее части являются колебания, в которых эта связь принимает участие. Частоты остальных колебаний обычно мало зависят от конформации, и соответствующие полосы в ИК-спектре или линии КР разных конформеров совпадают. Поэтому равновесие N конформеров почти никогда не приводит к N -кратному увеличению числа спектральных пиков, а лишь вызывает мультиплетность одного-двух из них, например $\nu(X-Y)$ или $\delta(XYZ)$. Однако частоты колебаний с преимущественным участием одного фрагмента молекулы могут зависеть и от конформации другой ее части. Эта зависимость обусловлена изменениями либо пространственного распределения масс, либо силовых постоянных молекулы при ее переходах из одной конформации в другую, либо обоими факторами. Иногда влияние конформации на частоты колебаний настолько мало, что обнаружить его экспериментально удается только при низкой температуре, когда спектральные контуры существенно сужаются и сливающиеся при комнатной температуре пики разных конформеров удается наблюдать как мультиплеты или даже отдельные полосы. В других случаях конформационные эффекты изменяют частоты колебаний на десятки обратных сантиметров. При кристаллизации большинства соединений происходит упрощение их конформационного состава, что приводит к исчезновению из спектров ряда полос. Конформационный состав зависит также от температуры и от полярности среды. Поэтому условия спектрального эксперимента могут существенно сказываться на спектрах конформационно неоднородных ФОС, что необходимо учитывать при их интерпретации.

Например, интенсивности полос, принадлежащих более полярным конформерам, как правило, увеличиваются в полярной среде и уменьшаются при переходе к неполярным растворам. Подобную зависимость можно использовать для отнесения спектральных пиков к различным по полярности конформерам. Однако наиболее достоверны отнесения, базирующиеся не только на экспериментальных наблюдениях, но и на расчетах колебаний возможных конформеров. В данном обзоре обобщены сведения именно о таких отнесениях, и на этой основе предложены простые эмпирические правила, облегчающие интерпретацию спектров конформационно неоднородных ФОС.

2. Внутреннее вращение фрагментов Alk—P

Для жидких и газообразных при комнатной температуре алкилфосфинов с общей формулой AlkPX_2 ($\text{Alk} = \text{C}_2\text{H}_5$, $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $\text{iso-C}_3\text{H}_7$; $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{CH}_3$) характерно равновесие конформеров G и T , образующихся за счет внутреннего вращения вокруг связи P—C (см. рис. 1, 2). Конформеры T энергетически предпочтительны во всех случаях^{15-21, 23, 56-61} (исключение составляет молекула $\text{C}_2\text{H}_5\text{P}(\text{CH}_3)_2$ (см.^{46, 154, 155})): они «проигрывают» конформерам G почти 1.6 в жидкой и $0.8\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ в газовой фазе. Следует отметить, что разности энтальпий (ΔH) форм T и G невелики: они изменяются от ~ 0.4 до $\sim 4.2\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, причем значения ΔH уменьшаются при переходе от жидкой к газовой фазе. Поэтому для жидких или газообразных алкилфосфинов при комнатной температуре характерно наличие смеси конформеров G и T в сопоставимых количествах.

Многие колебания конформеров T и G различаются по частоте (см. табл. 2-4). В случае $\text{Alk} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{iso-C}_3\text{H}_7$ наиболее простому правилу подчиняется конформационная чувствительность валентных колебаний связи P—C: $\nu(P-C(T))$ всегда ниже, чем $\nu(P-C(G))$. Разность $\nu(P-C(G)) - \nu(P-C(T))$ изменяется в интервале $\sim 30-60\text{ см}^{-1}$ в ряду $\text{C}_2\text{H}_5\text{PX}_2$ ($\text{X} = \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{F}$). Для молекулы **6** она снижается до $\sim 20\text{ см}^{-1}$, а в случае фосфина **4** составляет всего 7 см^{-1} , и дублетность полосы $\nu(P-C)$ удается наблюдать только в спектрах раствора фосфина **4** в жидком ксеноне.²⁰

В молекулах $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{PX}_2$ *гош*- и *транс*-конформации возникают не только при внутреннем вращении вокруг связи P—C (G и T соответственно, см. рис. 2; $\text{Y} = \text{CH}_2$), но и при поворотах относительно связи C—C (g и t , см. рис. 2). Конформеры t энергетически стабильнее, чем конформеры g на $\sim 1.3-2.9\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, причем значения ΔH уменьшаются при переходе от жидкости к газу или к растворам в жидком ксеноне. Любопытно, что разность энтальпий *гош*- и *транс*-конформеров бутана, измеренная в газовой фазе ($\sim 4.2\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ (см.¹⁵⁶)) заметно больше разностей ΔH соответствующих конформеров пропилфосфинов. Таким образом, замена метильной группы молекулы бутана на объемную группу PX_2 вызывает не увеличение, а уменьшение вероятности появления *транс*-конформеров, образующихся за счет внутреннего вращения вокруг связи C—C.

Частоты колебаний $\nu(P-C)$ пропилфосфинов чувствительны к конформационным превращениям как типа $G \rightleftharpoons T$ так и типа $g \rightleftharpoons t$. Причем переходы $G \rightarrow T$ вызывают понижение частоты $\nu(P-C)$, как и в случае $\text{C}_2\text{H}_5\text{PX}_2$, а $g \rightarrow t$, напротив, — ее повышение. В результате самая высокочастотная полоса в ИК-спектре (линия КР) $\nu(P-C)$ в спектрах пропилфосфинов принадлежит конформерам Gt , пики конформеров Tt лежат на $\sim 20-50\text{ см}^{-1}$ ниже, а пики конформеров Gg и Tg смещены в еще более низкочастотную область (см. табл. 5). Все указанные выше закономерности изменения частоты $\nu(P-C)$ в зависимости от конформаций этил- и пропилфосфиногрупп объясняются главным образом кинематическими факторами.

Для молекул типа Alk_2PX или Alk_3P также характерны *гош*- и *транс*-ориентации алкильных групп относительно неподеленной электронной пары атома фосфора. В жидкости или газе вторичные и третичные фосфины обычно конформационно неоднородны, что приводит к мультиплетности полос и линий симметричных и антисимметричных валентных колебаний связей P—C и ряда других колебаний (см. табл. 5). Однако установить общие корреляции между конформациями молекул и частотами каких-либо колебаний пока не удалось.

3. Внутреннее вращение фрагментов AlkOP

Молекулы ROPX_2 могут существовать в конформациях *транс* и *гош*, образующихся за счет внутреннего вращения вокруг связи $\text{P}-\text{O}$ (см. рис. 1; $\text{X} = \text{CH}_3, \text{F}, \text{Cl}$; $\text{Y} = \text{O}$; $\text{Z} = \text{R}$). *гош*-Конформеры предпочтительны для $\text{X} = \text{CH}_3$, хотя в жидком соединении также присутствуют *транс*-формы в количестве, достаточном для обнаружения. В случае алкилдиалогенфосфитов, напротив, заметно стабильнее конформации *транс*, причем, согласно данным неэмпирических квантовохимических расчетов,^{91, 92} разность энергий конформеров *G* и *T* увеличивается при переходе от $\text{X} = \text{Cl}$ к $\text{X} = \text{F}$. При $\text{X} = \text{F}$ она настолько велика, что конформер *G* экспериментально нельзя обнаружить.^{91, 95–97}

В случае фосфитов ROPCL_2 ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) каких-либо спектральных признаков их конформационной неоднородности в жидкости или газе при комнатной температуре также не наблюдалось.^{98–100, 103, 104} Причем на основании данных электронографии¹⁰¹ и измерения дипольных моментов⁹⁹ полагали, что конформация молекулы **3** близка к *гош*. Однако повторное электронографическое исследование показало, что молекула **3** в газовой фазе существует в конформации *транс*.¹⁰² Затем в спектрах стеклообразных пленок фосфита **3**, а также его растворов были обнаружены дополнительные полосы, не принадлежащие *транс*-конформеру.¹⁰³ Высоочастотная компонента дублета $\nu_s(\text{POC})$ $748/754 \text{ см}^{-1}$ была отнесена к конформации *гош*. По температурной зависимости относительной интенсивности полос 748 и 754 см^{-1} была определена разность энтальпий *гош*- и *транс*-конформеров в CS_2 , которая составила $\sim 0.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ в пользу *транс*-формы. Однако при растворении фосфита **3** в сжиженном ксеноне обнаружилось,⁹² что некоторые из полос, отнесенных авторами работы¹⁰³ к *гош*-конформерам, исчезли. Вероятно, эти полосы принадлежат межмолекулярным ассоциатам. В то же время дублетность полосы валентных колебаний группы POC $773/754 \text{ см}^{-1}$ (раствор в жидком ксеноне) сохранилась. Ее происхождение приписано в публикации⁹² резонансу Ферми главным образом из-за отсутствия температурной зависимости относительной интенсивности полос 773 и 754 см^{-1} .

Следует признать, что до настоящего времени нет ясности в вопросе об экспериментальных значениях разности энтальпий форм *G* и *T* молекул AlkOPX_2 ($\text{X} = \text{CH}_3, \text{F}, \text{Cl}$). То же самое можно сказать и о разности энтальпий конформаций *g* и *t*, образующихся за счет внутреннего вращения относительно связи $\text{O}-\text{C}$ в молекулах такого типа (см. рис. 2, $\text{Y} = \text{O}$). По-видимому, она настолько велика, что при комнатной температуре в жидкости наблюдаются только конформеры *t*.¹⁰⁴ Существенная энергетическая предпочтительность *транс*-конформаций, образующихся за счет внутреннего вращения вокруг связи $\text{O}-\text{C}$, характерна и для молекул алкиловых эфиров ($\Delta H \simeq 4.6\text{--}6.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$).^{157–160} Однако и их *гош*-формы присутствуют в жидкости и в газе при комнатной температуре в обнаруживаемых количествах.

Относительная стабильность *гош*- и *транс*-конформаций разительно меняется при введении группы SCN в алкильный заместитель молекулы ROPCL_2 : энтальпия конформеров *G* и *g* молекулы **35** становится существенно ниже энтальпии конформеров *T* и *t*.¹⁰⁵ Энергетическая предпочтительность «скрученных» форм молекулы **35** объяснена авторами работы¹⁰⁵ эффектами внутримолекулярного гипервалентного 1–5-притяжения атомов фосфора и серы. Следует отметить, что в области проявления колебаний с преимущественным участием $\nu_s(\text{POC})$ в спектрах жидкого фосфита **35** наблюдается дублет $730/\sim 715 \text{ см}^{-1}$, низкочастотная компонента которого пропадает при кристаллизации соединения.

Дублетность полос в ИК-спектрах и линий КР, отнесенных к колебаниям связи $\text{P}-\text{O}$, наблюдается также и в спектрах жидкого фосфолана **37** ($\sim 760/\sim 750 \text{ см}^{-1}$), для которого установлена конформационная неоднородность за счет внутреннего вращения вокруг связи $\text{P}-\text{O}$ (см. рис. 3; конформеры *a-K_C* и *e-K_C*, $\text{X} = \text{O}$, $\text{Y} = \text{S}$).¹⁰⁸ Конформер *a-K_C*, который является аналогом конформеров *T* ациклических фосфитов, энергетически стабильнее, чем конформер *e-K_C* (аналог конформеров *G*), на $\sim 2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Таким образом, несмотря на некоторую неопределенность сведений о спектральных признаках конформационных превращений молекул, содержащих одну группу $\text{Alk}-\text{O}-\text{P}$, можно сказать, что эти превращения могут проявляться на легко идентифицируемой полосе валентного колебания POC . Однако соответствующие эффекты незначительны и часто остаются незамеченными в спектрах жидкости при комнатной температуре. Поэтому для их наблюдения желательно улучшать разрешение спектров по сравнению с разрешением, которое получают в рутинных условиях. Этого можно добиться, например, если проводить эксперименты при низких температурах. Кинематический эффект перехода $G \rightarrow T$ сводится к понижению частоты $\nu_s(\text{POC})$. Однако в случае фосфолана **37** на практике наблюдалось ее повышение, что, по-видимому, связано с изменениями силового поля молекулы при ее конформационных превращениях.

4. Внутреннее вращение фрагментов AlkSP

Алкилтиодихлорфосфиты AlkSPCL_2 в жидкости и газе существуют в виде смеси конформеров *T* и *G*.^{103, 128, 130–132} образующихся за счет внутреннего вращения вокруг связи $\text{P}-\text{S}$ (см. рис. 1; $\text{X} = \text{Cl}$, $\text{Y} = \text{S}$, $\text{Z} = \text{Alk}$). В жидкой фазе *T*-формы энергетически предпочтительнее^{130–132} (например, $\Delta H \sim 3.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ в случае $\text{Alk} = \text{C}_2\text{H}_5$). Тем не менее *G*-конформеры при комнатной температуре присутствуют в сопоставимом с *T*-формами количестве. В случае молекулы **28** возможно, что довольно значительные стерические препятствия к образованию *транс*-конформеров (конформер *A*, см. раздел IV) приводят к уменьшению их относительной доли в равновесной смеси. Об этом можно судить по соотношению интенсивностей линий КР, обусловленных колебаниями $\nu(\text{P}-\text{S})$ *гош*- и *транс*-конформеров (см. табл. 25).

При вращении вокруг связи $\text{S}-\text{C}$ также могут возникать конформеры *g* и *t* (см. рис. 2; $\text{Y} = \text{S}$; рис. 4, 5), причем *транс*-расположение связей $\text{P}-\text{S}$ и $\text{C}-\text{S}$ предпочтительно для жидких алкилтиодихлорфосфитов^{130–132} (например, $\Delta H_{g-t} \simeq 1.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для $\text{Alk} = \text{C}_2\text{H}_5$). В случае $\text{Alk} = n\text{-C}_3\text{H}_7$ в жидкой фазе зафиксировано¹³² также наличие конформаций *g'* и *t'*, образующихся за счет внутреннего вращения вокруг связи $\text{C}-\text{C}$ (см. рис. 4).

Для спектров конформационно неоднородных алкилтиодихлорфосфитов характерно наличие множества «лишних» полос в ИК-спектре и линий КР. В частности, усложнение спектра наблюдается в области проявления «коллективных» валентных колебаний фрагмента Cl_2PS $\sim 450\text{--}530 \text{ см}^{-1}$. Полносимметричное валентное колебание $\nu_s(\text{Cl}_2\text{PS})$ чувствительно только к вращению вокруг связи $\text{P}-\text{S}$, причем частоты этого колебания для *T*-конформеров ($\sim 495\text{--}505 \text{ см}^{-1}$) всех исследованных соединений ниже, чем частоты конформеров *G* ($\sim 510\text{--}530 \text{ см}^{-1}$). Аналогичный характер конформационной чувствительности наблюдается и для колебаний $\nu(\text{P}-\text{S})$ молекулы **28** (см. табл. 25). Понижение частоты колебаний с участием связи $\text{P}-\text{S}$ при переходе от конформации *G* к *T* обусловлено главным образом изменением кинематических взаимодействий в молекуле при данном переходе.

Частота антисимметричного колебания $\nu_{as}(\text{PCl}_2)$ молекулы алкилтиодихлорфосфита зависит от конформаций фрагментов Cl_2PSC и PSCC . Для конформации, в которой неподеленная электронная пара атома фосфора лежит в плоскости фрагмента PSCC (Tt , см. рис. 2 и 4, или Tg см. рис. 5), характерно значение $\sim 450\text{--}460\text{ см}^{-1}$; для всех других конформаций $\nu_{as}(\text{PCl}_2) \approx 490\text{--}495\text{ см}^{-1}$ (см. табл. 25). Соответствующие полосы в ИК-спектре маскируются очень интенсивной полосой антифазного валентного колебания связи P—S и фрагмента PCl_2 ($\sim 460\text{--}480\text{ см}^{-1}$), которое не является конформационно чувствительным. Поэтому идентифицировать колебания $\nu_{as}(\text{PCl}_2)$ разных конформеров удается только по спектрам K_P , в которых они проявляются как деполаризованные плечи по обе стороны очень сильной поляризованной линии ($\sim 460\text{--}480\text{ см}^{-1}$) упомянутого выше противофазного валентного колебания связи P—S и группы PCl_2 .

В спектрах K_P легко идентифицируются также линии валентных колебаний связи S—C , частота которых зависит не только от строения алкильного радикала при атоме серы, но и от конформации фрагмента PSCC . *транс*-Расположение связей P—S и C—C (t , см. рис. 2, 4; g , см. рис. 5) характеризуется более высокой частотой $\nu(\text{S—C})$, чем *гош*-расположение (g , см. рис. 2, 4; t , см. рис. 5). Поэтому при наличии смеси конформеров g и t колебания $\nu(\text{S—C})$ проявляются в виде дублета. В случае *n*-пропилтиодихлорфосфита линия $\nu(\text{S—C})$ представляется собой уже не дублет, а триплет (см. табл. 25), что объясняется зависимостью частоты обсуждаемого колебания от внутреннего вращения не только вокруг связи S—C , но и вокруг связи C—C . Тем не менее высокочастотные компоненты триплета по-прежнему соответствуют конформации t фрагмента PSCC .

Для молекул триалкилтрифосфитов $(\text{Alk})_3\text{P}$ также характерны ориентации G и T связей S—C относительно НЭП атома фосфора и расположение g или t связей C—C относительно связей P—S . В жидкости или газе триалкилтрифосфиты обычно представляют собой смесь конформеров TGG и/или TGG' с конформерами GGG .^{130, 131, 161} Последние менее энергетически выгодны, но при комнатной температуре присутствуют в заметных количествах. Конформационная неоднородность триалкилтрифосфитов приводит к мультиплетности ряда полос в их колебательных спектрах. Однако общие корреляции выявлены^{130, 131} только между конформациями фрагментов $\text{C}_2\text{H}_5\text{SP}$ и частотами маятниковых колебаний групп CH_2 : расположению g связи C—C относительно связи P—S отвечает частота $\nu(\text{CH}_2) \approx 780\text{ см}^{-1}$, а расположению t — $\sim 760\text{ см}^{-1}$. Это правило справедливо и в случае молекулы **45** (см. табл. 22).

X. Силовые постоянные молекул, содержащих атом трехвалентного фосфора

Силовые постоянные алкилфосфинов и их галогензамещенных изучены наиболее детально по сравнению с силовыми постоянными других классов ФОС. Общей чертой потенциальных полей этих молекул является то, что влияние атома фосфора не распространяется далее α -углеродного атома. Например, силовые постоянные группы CH_3 этильного радикала при атоме фосфора остаются практически такими же, как и в молекуле этана. Именно по этой причине специфическими для алкилфосфинов, а значит имеющими аналитическую ценность частотами обладают лишь колебания с преимущественным участием связей P—C , а также метильных и метиленовых групп, непосредственно примыкающих к атому фосфора.

В то же время вариация алкильного радикала в молекулах типа AlkPX_2 влияет не только на силовые постоянные группы AlkP , но и на параметры потенциального поля фрагмента PX_2 . Так, силовые постоянные связей P—C и P—X одно-

временно уменьшаются по мере увеличения алкильного радикала.

Постоянная	CH_3PF_2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{PF}_2$	CH_3PCl_2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{PCl}_2$
K_{PC}	2.76	2.54	2.94	2.65
K_{PF}	4.34	4.15		
K_{PCl}			2.08	1.94

В случае $\text{X} = \text{H}$ эта зависимость может быть выражена количественно в виде линейных соотношений (напомним, что силовые постоянные выражены в $10^2\text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$)²²

$$K_{PH} = 0.126 \sigma^* + 3.063,$$

$$K_{PC} = 0.235 \sigma^* + 2.664,$$

где σ^* — константа Тафта алкильной группы.¹⁶²

Введение галогенов во фрагмент AlkP приводит к выраженному понижению силовой постоянной K_{PC} и одновременно к увеличению K_{PX} . Например, при переходе от молекулы CH_3PCl_2 к $\text{CH}_2\text{ClPCl}_2$ значение K_{PC} изменяется от 2.94 (см.⁵⁷) до 2.34 (см.⁶⁴), а K_{PCl} — от 2.08 (см.⁵⁷) до 2.20 (см.⁶⁴).

При фиксированном алкильном радикале силовая постоянная K_{PC} зависит от заместителей X при атоме фосфора, но вариация ее величины сравнительно невелика и не подчиняется простым закономерностям. Так, в ряду молекул CH_3PX_2 значение K_{PC} увеличивается от 2.66 до 2.94 при $\text{X} = \text{H}$ (см.^{13, 14}), CH_3 (см.^{13, 14, 43}), F (см.⁵¹), Cl (см.⁵⁷).

Силовые постоянные фосфорсодержащих молекул могут зависеть еще и от конформации молекулы. Так, при переходе молекулы **6** из конформации *гош* в конформацию *транс* силовая постоянная K_{PH} уменьшается от 3.05 до 3.01 (см.²²). Различие этих величин хотя и невелико, но вполне достоверно, поскольку валентные колебания связей P—H полностью характеристичны.²² Изменение конформации полярной группы CH_2ClP более существенно сказывается на потенциальном поле молекулы **15**.⁶³ $K_{PF}(\text{гош}) = 4.43$; $K_{PF}'(\text{гош}) = 4.51$; $K_{PF}(\text{транс}) = 4.08$; $K_{PC}(\text{гош}) = 2.81$; $K_{PC}(\text{транс}) = 2.84$; $K_{CCl}(\text{гош}) = 3.09$; $K_{CCl}(\text{транс}) = 2.97$.

Таким образом, анализ силовых постоянных алкилфосфинов и их галогензамещенных приводит к выводу о заметной зависимости потенциального поля фосфорсодержащего ядра молекулы от типа и пространственной ориентации каждого из заместителей при атоме фосфора. В то же время влияние самого этого ядра на силовые постоянные примыкающих групп ограничено пределами ближайшего окружения атома фосфора в молекуле.

В случае фосфинов с неопредельными группами у атома фосфора влияние последнего, по-видимому, может распространяться далее α -углеродного атома. Например, силовые постоянные фрагмента $=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ молекул $\text{Cl}_2\text{PCH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ (см.⁷⁵) и $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ (см.¹⁶⁰) заметно различаются. Именно этим объясняются специфические значения частот характеристических колебаний алкенильных групп при атоме фосфора. Общей чертой силовых полей рассматриваемых молекул является понижение силовых постоянных кратных углерод-углеродных связей при атоме трехвалентного фосфора по сравнению с соответствующими молекулами углеводородов. Так, для молекул алкенилдиалкхлорфосфинов силовая постоянная $K_{C=C} = 7.9$ (см.⁷⁵), что заметно ниже значений для молекул этилена, его различных алкил- и галогензамещенных — для них $K_{C=C}$ лежат в интервале 8.3–10.0 (см.¹⁶³). В то же время значения параметров $K_{PC} \approx 3.1\text{--}3.5$ (см.⁷⁵) и $K_{PCl} \approx 2.3$ (см.⁷⁵) повышены по сравнению с соответствующими силовыми постоянными алкилдиалкхлорфосфинов (например, $K_{PC} = 2.94$ и $K_{PCl} = 2.08$ для молекулы **11** (см.⁵⁷)).

Аналогичная ситуация наблюдается и в случае молекулы **29**: значение $K_{C=C} = 13.85$ (см.⁷⁸) «выпадает» из интервала

14.22–15.62 (см.^{164–167}), характерного для ацетилена и различных его алкил- и галогензамещенных; а значение $K_{PC} \approx 3.3$ (см.⁷⁸) существенно превышает соответствующую величину (2.9 (см.⁴³)) для молекулы **8**.

В то же время числовые значения силовых постоянных K_{PC} и $K_{C \equiv N}$ молекул **30** (см.⁷⁹) и **31** (см.^{84,85}) лежат в пределах обычных интервалов, характерных для триалкилфосфинов и галогеннитрилов.¹⁶⁷ По-видимому, это свидетельствует о разном характере влияния атома фосфора на электронные системы примыкающих к нему групп $C \equiv N$ и $C \equiv C$.

В случае групп $AlkOP$ это влияние распространяется, скорее всего, не далее α -углеродного атома эфирной группы. Во всяком случае, силовые постоянные этильных фрагментов молекул $C_2H_5OPCl_2$ (см.¹⁰⁴) и $C_2H_5OC_2H_5$ (см.¹⁶⁸) практически совпадают. В то же время переход от алкильного к метильному заместителю вызывает увеличение силовой постоянной K_{PO} почти на единицу.^{103,104} Вариация ближайшего окружения атома трехвалентного фосфора, как правило, довольно слабо сказывается на силовом поле групп $AlkOP$. Например, $K_{PO} = 5.97$ и $K_{OC} = 4.91$ в случае молекулы CH_3OPCl_2 (см.⁹²), а для молекулы CH_3OPF_2 (см.⁹¹) $K_{PO} = 5.99$ и $K_{OC} = 4.51$.

Зависимость силовой постоянной K_{PN} молекул диалкиламидофосфитов от природы заместителей при атоме фосфора значительно более сильная: K_{PN} увеличивается от 4.5 до 5.1 при переходе от молекулы $(CH_3)_2NPCl_2$ к $(CH_3)_2NPF_2$ (см.¹²⁵).

При анализе силовых полей молекул алкилтиофосфитов не обнаруживается влияния атома фосфора ни на алкильную часть молекулы, ни даже на силовую постоянную связи $S-C$. По-видимому, этим и объясняется совпадение спектральных характеристик группы $AlkS$ молекул ФОС со спектроаналитическими признаками этой группы для сероорганических соединений. Для алкилтиофосфитов характерно также отсутствие заметного влияния алкильного радикала на силовое поле фосфорсодержащего ядра молекулы. Так, для всех изученных ациклических соединений этого класса получено одно и то же значение силовой постоянной $K_{PS} = 2.0$ (см.^{130–132}). Следует отметить, что даже переход к напряженным пятичленным циклам с эндоциклической связью $P-S$ (см.¹⁰⁸) или замена алкильного радикала в группе $AlkSP$ на дитиофосфатный фрагмент^{133,134} снижают значение K_{PS} всего на $\sim 10\%$.

Что касается силовых полей молекул со связями $Si-P$, $Ge-P$ и $P-P$, то данные о них слишком малочисленны и несистематичны, чтобы строить на их основе какие-либо обобщения.

Завершая обсуждение силовых постоянных молекул ФОС, следует подчеркнуть, что их можно использовать для прогноза спектров молекул ряда родственных соединений, изучение которых традиционными методами колебательной спектроскопии не дает однозначного решения.¹⁶⁹ К тому же бурный прогресс вычислительной техники сделал реальной перспективу массовых расчетов силовых постоянных в рамках методов квантовой химии, а первые систематические исследования так называемых масштабированных «квантовохимических» потенциальных полей фосфинов¹⁷⁰ дали обнадеживающие результаты. Все это позволяет надеяться на возможность использования в повседневной практике компьютерного прогноза колебательных спектров разнообразных ФОС уже в близком будущем.

XI. Заключение

Соединения трехвалентного трехкоординированного фосфора не содержат структурных элементов, имеющих такие яркие спектральные признаки, как фосфорильная группа. Однако проведенный анализ показывает, что эффективность колебательной спектроскопии при изучении строения соединений трехвалентного фосфора может быть столь

же высокой, как и в случае соединений четырехвалентного фосфора. Для этого достаточно учесть следующие особенности колебательных спектров ФОС.

Влияние фосфорсодержащего ядра молекулы распространяется лишь на силовые постоянные непосредственно примыкающих к нему фрагментов. Это приводит к почти полной аддитивности в той части спектра, которая обусловлена колебаниями более отдаленных групп. Так, спектры молекул $[(CH_3O)_2P(S)S]_3P$ почти совпадают со спектрами соответствующих дитиокислот $(CH_3O)_2P(S)SH$ (см.¹⁷¹) во всем интервале частот, кроме области проявления валентных ($485-585\text{ см}^{-1}$) и деформационных ($108-150$ и $350-405\text{ см}^{-1}$) колебаний групп PSP . Таким образом, спектр фосфорсодержащей молекулы можно представить как сумму спектров составляющих ее фрагментов за исключением области проявления колебаний ближайшего окружения фосфора. Поэтому использование данных таблиц, приведенных в настоящем обзоре, может существенно облегчить интерпретацию колебательных спектров соединений трехвалентного фосфора. Например, частоты и формы колебаний фрагмента C_2H_5OP некоторой произвольной молекулы будут совпадать с соответствующими частотами и формами колебаний этоксиального фрагмента этилди-хлорфосфита **34**. Исключение могут представлять колебания группы POC , которые способны взаимодействовать с колебаниями других заместителей у атома фосфора, поскольку соединены с ними связью $P-O$.

Этот пример показывает важность учета взаимодействия индивидуальных осцилляторов для анализа области «отпечатков пальцев». Собранные в настоящем обзоре данные о частотах и формах колебаний, характерных для различных фосфорсодержащих групп, помогут корректно прогнозировать и эти эффекты. В качестве иллюстрации рассмотрим валентные колебания связи $C-S$ фрагмента C_2H_5P этилди-хлорфосфина. Она соединена валентной связью $P-C$ с группой PCl_2 . Тем не менее колебание $\nu(C-S)$ не взаимодействует с колебаниями этой группы (см. табл. 7). Так происходит потому, что частоты колебаний фрагмента PCl_2 намного ниже частоты $\nu(C-S)$. Аналогичная ситуация будет наблюдаться и в случае любых других молекул с тяжелыми заместителями у атома фосфора. Поэтому частоты $\nu(C-S)$ молекул **9**, **12** и **13** совпадают. В то же время частота этого колебания может варьировать при переносе фрагмента C_2H_5P в молекулу с легкими заместителями у атома фосфора, так как характер взаимодействия там может измениться. Например, характерные частоты деформационных колебаний группы PH_2 ($1073-1097\text{ см}^{-1}$) близки к частоте колебаний $\nu(C-S)$. Поэтому для молекулы этилфосфина **4** можно ожидать взаимодействия этих индивидуальных осцилляторов, в результате которого $\nu(C-S)$ изменится по сравнению с таким же колебанием молекул **9**, **12** и **13**. Данные табл. 2 это подтверждают.

Колебания с участием ближайшего окружения атома фосфора могут меняться при переходе от соединения к соединению вследствие зависимости силовых постоянных фосфорсодержащего ядра молекулы от типа и конформации каждого из заместителей при атоме фосфора. В упомянутом выше примере с фрагментом C_2H_5P частота валентных колебаний $\nu(P-C)$ будет меняться от 636 в случае фосфина **4** до 631/663 для молекулы **12** или до 655/682 см^{-1} при переходе к фосфину **13**.

Надежность спектроструктурных корреляций для области «отпечатков пальцев» значительно возрастает, если наряду с ИК-спектрами использовать спектры КР. Например, присутствие нескольких ИК-полос в области $550-710\text{ см}^{-1}$ может свидетельствовать о наличии двух или трех связей $P-C$ в изучаемой молекуле. Однако и в случае конформационной неоднородности соединения с единственной связью $P-C$ в указанном спектральном интервале также будут наблюдаться несколько полос в ИК-спектре. Разли-

чить эти два варианта легко с помощью спектра КР: для первого соединения интенсивная, сильно поляризованная линия КР будет соответствовать лишь одной из упомянутых полос в ИК-спектре (например, $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$ или $(\text{CH}_3)_3\text{P}$, см. табл. 5), а в спектре КР второго будет присутствовать столько поляризованных линий, сколько пиков наблюдается в ИК-спектре (например, $\text{n-C}_3\text{H}_7\text{PCl}_2$ или $\text{n-C}_3\text{H}_7\text{PH}_2$, см. табл. 5).

В заключение автор выражает глубокую признательность профессорам Р.Р.Шагидуллину, В.А.Альфонсову, Б.В.Локшину и Б.Дж.ван дер Векену (B.J.van der Veken) за ценные замечания, которые были учтены в процессе работы над обзором.

Литература

1. L.C.Thomas. *Interpretation of the Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds*. Heyden, London, 1974
2. L.C.Thomas. *The Identification of the Functional Groups in Organophosphorus Compounds*. Academic Press, London, 1974
3. Р.Р.Шагидуллин, Ф.С.Мухаметов, Р.Б.Нигматуллина, В.С.Виноградова, А.В.Чернова. *Атлас ИК спектров фосфорорганических соединений*. Наука, Москва, 1977
4. Р.Р.Шагидуллин, А.В.Чернова, В.С.Виноградова, Ф.С.Мухаметов. *Атлас ИК спектров фосфорорганических соединений. (Интерпретированные спектрограммы)*. Наука, Москва, 1984
5. R.R.Shagidullin, A.V.Chernova, V.S.Vinogradova, F.S.Mukhametov. *Atlas of IR Spectra of Organophosphorus Compounds. (Interpreted Spectrograms)*. Kluwer Academic Dordrecht; Boston; London, 1990
6. М.В.Волькенштейн, Л.А.Грибов, М.А.Ельяшевич, Б.И.Степанов. *Колебания молекул*. Наука, Москва, 1972
7. E.B.Wilson, J.C.Decius, P.C.Cross. *Molecular Vibrations*. McGraw-Hill, New York, 1955
8. N.B.Colthup, L.H.D.Daly, S.E.Wiberley. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Academic Press, New York; London, 1964
9. R.C.Lord, F.Miller. *Appl. Spectrosc.*, **10**, 115 (1956)
10. P.Pulay. *J. Mol. Struct.*, **347**, 293 (1995)
11. J.A.Lannon, E.R.Nixon. *Spectrochim. Acta, Part A*, **23**, 2713 (1967)
12. С.А.Кацюба. Дис. канд. физ.-мат. наук. КГУ, Казань. 1980
13. С.А.Кацюба, И.С.Поминов, Б.П.Халепп. *Журн. прикл. спектроскопии*, **36**, 783 (1982)
14. J.R.Nielsen, J.D.Walker. *Spectrochim. Acta*, **21**, 1163 (1965)
15. J.R.Durig, A.W.Cox Jr. *J. Chem. Phys.*, **63**, 2303 (1975)
16. J.R.Durig, A.W.Cox Jr. *J. Chem. Phys.*, **64**, 1930 (1976)
17. P.Groner, R.D.Johnson, J.R.Durig. *J. Chem. Phys.*, **88**, 3456 (1988)
18. J.R.Durig, M.S.Lee, R.J.Harlan, T.S.Little. *J. Mol. Struct.*, **200**, 41 (1989)
19. J.R.Durig, C.M.Whang, R.J.Harlan. *Vib. Spectrosc.*, **1**, 19 (1990)
20. J.R.Durig, J.B.Robb, T.K.Gounev. *J. Mol. Struct.*, **405**, 45 (1997)
21. J.R.Durig, C.G.James, A.E.Stanley, T.J.Hizer, S.Cradock. *Spectrochim. Acta, Part A*, **44**, 911 (1988)
22. С.А.Кацюба, В.Н.Шегеда, Р.Р.Шагидуллин. *Журн. прикл. спектроскопии*, **55**, 547 (1991)
23. J.R.Durig, T.K.Gounev, M.S.Lee, T.S.Little. *J. Mol. Struct.*, **327**, 23 (1994)
24. J.R.Durig, A.W.Cox Jr. *J. Phys. Chem.*, **80**, 2493 (1976)
25. J.R.Durig, Y.S.Li. *J. Mol. Spectrosc.*, **70**, 27 (1978)
26. J.R.Durig, S.D.Hudson, M.R.Jalilian, Y.S.Li. *J. Chem. Phys.*, **74**, 772 (1981)
27. J.R.Durig, J.E.Saunders. *J. Raman. Spectrosc.*, **4**, 121 (1975)
28. A.J.F.Clark, J.E.Drake. *Spectrochim. Acta, Part A*, **34**, 307 (1978)
29. D.C.McKean, G.P.McQuillan. *J. Mol. Struct.*, **63**, 173 (1980)
30. S.Chan, H.Goldwhite, H.Keyzer, R.Tang. *Spectrochim. Acta, Part A*, **26**, 249 (1970)
31. R.W.Mitchell, L.J.Kuzma, R.J.Prikle, J.A.Merritt. *Spectrochim. Acta, Part A*, **25**, 819 (1969)
32. J.Bragin, L.W.Dennis. *J. Mol. Struct.*, **18**, 75 (1973)
33. E.J.Rosenbaum, D.J.Rubin, C.R.Sandberg. *J. Chem. Phys.*, **8**, 366 (1940)
34. R.K.Shelline. *J. Chem. Phys.*, **18**, 602 (1950)
35. N.Siebert. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **273**, 161 (1953)
36. D.A.Long, R.B.Gravenor. *Spectrochim. Acta*, **19**, 961 (1963)
37. G.Bouquet, M.Bigorgne. *Spectrochim. Acta, Part A*, **23**, 1231 (1967)
38. P.J.D.Park, P.J.Hendra. *Spectrochim. Acta, Part A*, **24**, 2081 (1968)
39. H.Rojhantalab, J.W.Nibler, C.J.Wilkins. *Spectrochim. Acta, Part A*, **32**, 519 (1976)
40. B.Beagley, A.R.Medwid. *J. Mol. Struct.*, **38**, 229 (1977)
41. D.C.McKean, G.P.McQuillan. *Spectrochim. Acta, Part A*, **39**, 293 (1983)
42. W.Schneider, W.Thiel, A.Komornicki. *J. Phys. Chem.*, **92**, 5611 (1988)
43. D.C.McKean, G.P.McQuillan, W.F.Murphy, F.Zerbetto. *J. Phys. Chem.*, **94**, 4820 (1990)
44. K.K.Chatterjee, J.R.Durig, S.Bell. *J. Mol. Struct.*, **265**, 25 (1992)
45. С.А.Кацюба, В.Н.Шегеда, Р.Р.Шагидуллин. *Журн. прикл. спектроскопии*, **57**, 455 (1992)
46. C.Crocker, P.L.Goggin. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 388 (1978)
47. J.H.S.Green. *Spectrochim. Acta, Part A*, **24**, 137 (1968)
48. H.Schindlbauer, E.Steining. *Monatsh. Chem.*, **92**, 868 (1961)
49. J.R.Durig, A.W.Cox, Jr. *J. Mol. Struct.*, **38**, 77 (1977)
50. E.G.Coddling, R.A.Creswell, R.H.Schwendeman. *Inorg. Chem.*, **13**, 856 (1974)
51. J.R.Durig, A.E.Stanley, M.R.Jalilian. *J. Raman Spectrosc.*, **10**, 44 (1981)
52. J.Goubeau, R.Baumgartner, W.Koch, U.Müller. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **337**, 174 (1965)
53. J.R.Durig, F.Block, I.W.Levin. *Spectrochim. Acta*, **21**, 1105 (1965)
54. J.E.Griffiths. *Spectrochim. Acta*, **21**, 1135 (1965)
55. J.R.Durig, J.M.Casper. *J. Phys. Chem.*, **75**, 1956 (1971)
56. A.I.Fishman, A.B.Remisov, I.Ja.Kuramshin, I.S.Pominov. *Spectrochim. Acta, Part A*, **32**, 651 (1976)
57. J.R.Durig, M.-Sh.Cheng, J.F.Sullivan. *Indian J. Phys.*, **60B**, 285 (1986)
58. J.R.Durig, J.B.Robb II, T.R.Honeycutt, F.F.D.Daeyaert, W.A.Herrebout, B.J.van der Veken. *J. Mol. Struct.*, **348**, 213 (1995)
59. P.Groner, J.S.Church, Y.S.Li, J.R.Durig. *J. Chem. Phys.*, **82**, 3894 (1985)
60. J.R.Durig, J.S.Church, C.M.Whang, R.D.Johnson, B.J.Streusand. *J. Phys. Chem.*, **91**, 2769 (1987)
61. J.R.Durig, T.K.Gounev. *J. Mol. Struct.*, **350**, 19 (1995)
62. P.Coppens, B.J.van der Veken, J.R.Durig. *J. Mol. Struct.*, **142**, 367 (1986)
63. B.J.van der Veken, P.Coppens, R.S.Sanders, F.F.Daeyaert, J.R.Durig. *J. Mol. Struct.*, **272**, 305 (1992)
64. B.J.van der Veken, R.S.Sanders, J.R.Durig. *J. Mol. Struct.*, **216**, 113 (1990)
65. А.Б.Ремизов, И.Я.Курамшин, А.И.Фишман. *Журн. общ. химии*, **43**, 1406 (1973)
66. R.A.Nyquist. *Appl. Spectrosc.*, **22**, 452 (1968)
67. J.R.Durig, J.E.Saunders. *J. Mol. Struct.*, **27**, 403 (1975)
68. H.Bürger, J.Cichon, J.Grobe, R.Demuth. *Spectrochim. Acta, Part A*, **29**, 943 (1973)
69. H.Bürger, J.Cichon, J.Grobe, R.Demuth. *Spectrochim. Acta, Part A*, **29**, 47 (1973)
70. H.Bürger, J.Cichon, J.Grobe, F.Höfler. *Spectrochim. Acta, Part A*, **28**, 1275 (1972)
71. J.D.Brown, R.C.Dobbie, B.P.Straughan. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1691 (1973)
72. H.Bürger, R.Eujen, R.Demuth. *Spectrochim. Acta, Part A*, **31**, 1955 (1975)
73. R.Schmutzler, O.Stelzer, J.F.Liebman. *J. Fluorine Chem.*, **25**, 289 (1984)
74. L.Heuer, R.Schmutzler. *J. Fluorine Chem.*, **39**, 197 (1988)
75. А.В.Чернова, Г.М.Дорошкина, С.А.Кацюба, Р.Р.Шагидуллин, И.А.Александрова, Н.А.Хайлова, И.Х.Шакиров. *Журн. общ. химии*, **63**, 2603 (1993)
76. О.Г.Синяшин, В.А.Зубанов, С.А.Кацюба, В.Н.Шегеда, Р.З.Мусин, Н.В.Ивасюк, Э.С.Батыева. *Журн. общ. химии*, **61**, 2513 (1991)
77. F.A.Miller, D.H.Lemmon. *Spectrochim. Acta, Part A*, **23**, 1099 (1967)
78. W.M.A.Smit, G.Dijkstra. *J. Mol. Struct.*, **7**, 223 (1971)
79. H.G.M.Edwards, J.S.Ingman, D.A.Long. *Spectrochim. Acta, Part A*, **32**, 739 (1976)

80. J.Goubeau, H.Haeberle, H.Ulmer. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **311**, 110 (1961)
81. F.A.Miller, S.G.Frankiss, O.Sala. *Spectrochim. Acta*, **21**, 775 (1965)
82. H.G.M.Edwards, J.S.Ingman, D.A.Long. *Spectrochim. Acta, Part A*, **32**, 731 (1976)
83. N.V.Unnikrishnan, G.Aruldas. *Acta. Chim. Acad. Sci. Hung.*, **78**, 393 (1973)
84. В.А.Наумов, В.Ю.Нестеров, В.П.Новиков, С.А.Кацюба. *Журн. структур. химии*, **25** (6), 129 (1984)
85. H.G.M.Edwards, V.Fawcett. *Spectrochim. Acta, Part A*, **43**, 1345 (1987)
86. H.G.M.Edwards, V.Fawcett. *Spectrochim. Acta, Part A*, **45**, 147 (1989)
87. Л.Беллами. *Инфракрасные спектры сложных молекул*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1963
88. Л.М.Свердлов, М.А.Ковнер, Е.П.Крайнов. *Колебательные спектры многоатомных молекул*. Наука, Москва, 1970
89. G.Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure*. D.van Nostrand Co, New York, 1945
90. J.R.Durig, F.F.D.Daeyaert. *J. Mol. Struct.*, **261**, 133 (1992)
91. J.R.Durig, J.B.Robb II. *J. Mol. Struct.*, **375**, 53 (1996)
92. J.R.Durig, J.B.Robb II, T.S.Little. *J. Mol. Struct.*, **328**, 37 (1994)
93. B.J.van der Veken, T.S.Little, Y.S.Li, M.E.Harris, J.R.Durig. *Spectrochim. Acta, Part A*, **42**, 123 (1986)
94. F.Seel, K.D.Vellemen. *Chem. Ber.*, **105**, 406 (1972)
95. J.R.Durig, B.J.Streusand. *Appl. Spectrosc.*, **34**, 65 (1980)
96. E.G.Codding, C.E.Jones, R.H.Schwendeman. *Inorg. Chem.*, **13**, 178 (1974)
97. M.J.Davis, D.W.H.Rankin, S.Cradock. *J. Mol. Struct.*, **238**, 273 (1990)
98. J.R.Durig, J.S.Di Yorio. *J. Chem. Phys.*, **48**, 4154 (1968)
99. О.А.Паевский, Ф.Г.Халитов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 843 (1971)
100. N.Fritzowsky, A.Lentz, J.Goubeau. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **386**, 203 (1971)
101. В.А.Наумов, Н.М.Зарипов, В.Г.Дашевский. *Журн. структур. химии*, **12** (1), 158 (1971)
102. Н.М.Зарипов. *Журн. структур. химии*, **23** (2), 142 (1982)
103. А.Б.Ремизов, Ф.С.Билалов, С.А.Кацюба, Е.Н.Офицеров. *Журн. прикл. спектроскопии*, **37**, 410 (1982)
104. С.А.Кацюба, О.Н.Надысева, В.Н.Шегеда, Г.С.Степанов. *Журн. прикл. спектроскопии*, **56**, 725 (1992)
105. S.A.Katsyuba, R.M.Kamalov, O.N.Scherba, G.S.Stepanov, V.A.Alfonsov. *J. Mol. Struct.*, **435**, 281 (1997)
106. Р.Р.Шагидуллин, Д.Ф.Фазлиев, Л.И.Гурарий, Э.Т.Мукменев. *Журн. общ. химии*, **45**, 1257 (1975)
107. Н.М.Зарипов, Р.М.Галиакбаров. *Журн. структур. химии*, **25** (4), 143 (1984)
108. Р.Р.Шагидуллин, И.Х.Шакиров, П.Н.Соболев, И.И.Вандюкова, А.Х.Плямоватый, О.Н.Нуретдинова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1793 (1986)
109. K.Bergesen, M.Bjoroy, T.Granstad. *Acta Chem. Scand.*, **26**, 2156 (1972)
110. А.Б.Ремизов, Д.Ф.Фазлиев, Р.Р.Шагидуллин, Т.Г.Маннафов. *Оптика и спектроскопия*, **34**, 252 (1973)
111. В.А.Наумов, Н.М.Зарипов. *Журн. структур. химии*, **13** (5), 768 (1972)
112. Д.Ф.Фазлиев. Дис. канд. физ.-мат. наук. КГУ, Казань. 1975
113. Р.Р.Шагидуллин, И.Х.Шакиров, А.Х.Плямоватый, Р.П.Аршинова, Р.А.Кадыров, Б.А.Арбузов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1803 (1984)
114. S.M.A.Fleming, R.J.Wyma, R.C.Taylor. *Spectrochim. Acta*, **21**, 1189 (1965)
115. J.R.Durig, J.M.Casper. *J. Phys. Chem.*, **75**, 3837 (1971)
116. J.R.Durig, R.J.Harlan, P.Groner. *J. Phys. Chem.*, **93**, 3041 (1989)
117. J.R.Durig, J.M.Casper. *J. Cryst. Mol. Struct.*, **2**, 1 (1972)
118. E.D.Morris, C.E.Nordman. *Inorg. Chem.*, **8**, 1673 (1969)
119. G.C.Holywell, D.W.Rankin, B.Beagley, J.M.Freeman. *J. Chem. Soc., A*, 785 (1971)
120. P.Forti, D.Damiani, P.G.Favero. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 756 (1973)
121. Л.В.Вилков, Л.С.Хайкин. *Докл. АН СССР*, **168**, 810 (1966)
122. N.M.Zaripov, V.A.Naumov, L.L.Tuzova. *Phosphorus*, **4**, 179 (1974)
123. В.А.Наумов, Н.А.Гуляева, М.А.Пудовик. *Докл. АН СССР*, **203**, 590 (1972)
124. A.H.Cowley, M.J.S.Dewar, W.R.Jackson, W.B.Jennings. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1085 (1970)
125. С.А.Кацюба, Р.Р.Шагидуллин. *Журн. общ. химии*, **54**, 694 (1984)
126. Р.Р.Шагидуллин, И.Х.Шакиров, О.Н.Нуретдинова, С.А.Кацюба, Е.А.Филиппова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2232 (1985)
127. С.А.Кацюба, Е.А.Филиппова, Р.Р.Шагидуллин, И.Х.Шакиров, О.Н.Нуретдинова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 391 (1998)
128. В.А.Наумов, О.Н.Катаева, О.Г.Синяшин. *Журн. структур. химии*, **25** (3), 79 (1984)
129. N.Fritzowsky, A.Lentz, J.Goubeau. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **386**, 67 (1971)
130. Е.А.Филиппова, С.А.Кацюба, Р.Р.Шагидуллин, О.Г.Синяшин. *Журн. прикл. спектроскопии*, **46**, 761 (1987)
131. Е.А.Филиппова. Дис. канд. физ.-мат. наук. КГУ, Казань, 1989
132. Е.А.Филиппова, С.А.Кацюба, В.Н.Шегеда, Р.Р.Шагидуллин, А.Г.Трусенев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1531 (1989)
133. В.А.Альфонсов, Д.А.Пудовик, И.А.Литвинов, С.А.Кацюба, Е.А.Филиппова, М.А.Пудовик, В.К.Хайруллин, Э.С.Батыева, А.Н.Пудовик. *Докл. АН СССР*, **296**, 149 (1987)
134. С.А.Кацюба, Е.А.Филиппова, В.А.Альфонсов, Р.Р.Шагидуллин, В.Н.Шегеда, Д.А.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **58**, 1744 (1988)
135. R.W.Light, L.D.Hutchins, R.T.Paine, C.F.Campana. *Inorg. Chem.*, **19**, 3597 (1980)
136. С.А.Кацюба, В.А.Альфонсов, В.Н.Шегеда, Д.А.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **66**, 772 (1996)
137. G.Y.Schultz, I.Hargittai, J.Martin, J.B.Robert. *Tetrahedron*, **30**, 2365 (1974)
138. J.P.Albandt, J.Gagnaire, J.Martin, J.B.Robert. *Org. Magn. Reson.*, **5**, 33 (1973)
139. G.Davidson, K.P.Ewer. *Spectrochim. Acta, Part A*, **39**, 419 (1983)
140. H.R.Linton, E.R.Nixon. *Spectrochim. Acta*, **11**, 146 (1959)
141. J.E.Drake, C.Riddle. *Spectrochim. Acta, Part A*, **26**, 1697 (1970)
142. R.Demuth. *Spectrochim. Acta, Part A*, **31**, 233 (1975)
143. K.M.Mackay, K.J.Sutton, S.R.Stobart, J.E.Drake, C.Riddle. *Spectrochim. Acta, Part A*, **25**, 925 (1969)
144. J.D.Odom, C.J.Wurrey, L.A.Carreyra, J.R.Durig. *Inorg. Chem.*, **14**, 2849 (1975)
145. R.Ahlrichs, R.Heinzman, C.Zirc. *Theor. Chim. Acta*, **43**, 29 (1976)
146. J.R.Durig, Zh.Shen, W.Zhao. *J. Mol. Struct.*, **375**, 95 (1996)
147. E.R.Nixon. *J. Phys. Chem.*, **6**, 1054 (1956)
148. M.Baudler, L.Schmidt. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **289**, 219 (1957)
149. S.G.Frankiss. *Inorg. Chem.*, **7**, 1931 (1968)
150. A.H.Cowley, S.T.Cohen. *Inorg. Chem.*, **5**, 1200 (1965)
151. S.G.Frankiss, F.A.Miller, H.Stammreich, Th.Teixeira Sans. *Spectrochim. Acta, Part A*, **23**, 543 (1967)
152. A.B.Lele, P.L.Kanitkar, K.Sathianandan. *Indian J. Pure Appl. Phys.*, **8**, 151 (1970)
153. H.Bürger, J.Cichon, R.Demuth, J.Grobe, F.Höfler. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **396**, 199 (1973)
154. J.R.Durig, T.G.Hizer. *J. Raman. Spectrosc.*, **17**, 97 (1986)
155. J.R.Durig, J.F.Sullivan, S.Cradock. *J. Mol. Struct.*, **145**, 127 (1986)
156. A.L.Verma, W.F.Murphy, H.J.Bernstein. *J. Chem. Phys.*, **60**, 1540 (1974)
157. J.P.Perchard. *Spectrochim. Acta, Part A*, **26**, 707 (1970);
158. T.Kitagawa, K.Kusaki, T.Miyazawa. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 3685 (1973);
159. T.Kitagawa, K.Ohno, H.Sugeta, T.Miyazawa. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 969 (1972);
160. J.P.Perchard, J.C.Monier. *Spectrochim. Acta, Part A*, **27**, 447 (1971)
161. И.И.Пацановский, Э.А.Ишмаева, А.Б.Ремизов, Ф.С.Билалов, Е.Н.Офицеров, А.Н.Пудовик. *Докл. АН СССР*, **254**, 414 (1980)
162. *Справочник химика. Т. 3. Химия*, Москва, 1964
163. Л.А.Грибов. *Введение в молекулярную спектроскопию*. Наука, Москва, 1976
164. J.L.Duncan. *Spectrochim. Acta*, **20**, 1197 (1964)
165. G.R.Hunt, M.K.Wilson. *J. Chem. Phys.*, **34**, 1301 (1961)
166. K.Venkateswarlu, M.P.Mathew. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **23**, 1296 (1968)
167. E.E.Aynsley, R.Little. *Spectrochim. Acta*, **18**, 667 (1962)

168. H.Wieser, W.J.Laidlaw, P.J.Krueger, H.Fuhrer. *Spectrochim. Acta, Part A*, **24** (1968) 1055
169. S.A.Katsyuba. In *The XXIVth European Congress on Molecular Spectroscopy. (Abstracts of Reports)*. Prague, 1998. P. 193
170. Л.С.Хайкин, О.Е.Грикина. В кн. *Тез. докл. Всерос. конф. по теоретической химии*. Казань, 1997. С. 100
171. Е.А.Филиппова, С.А.Кацюба, Р.Р.Шагидуллин, В.Н.Шегеда. *Журн. прикл. спектроскопии*, **49**, 454 (1988)

VIBRATIONAL SPECTRA, FORCE CONSTANTS AND CONFORMATIONS OF MOLECULES OF TRIVALENT TRICOORDINATED PHOSPHORUS COMPOUNDS

S.A.Katsyuba

A.E.Arbutov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Centre of the Russian Academy of Science

8, Ul. Akad. Arbuzova, 420088 Kazan, Russian Federation, Fax +7(843)275–2253

Data on the interpretation of IR and Raman spectra on the basis of calculations of normal vibration modes, and on the conformations and force constants of molecules of trivalent tricoordinated phosphorus compounds are summarised. Some new correlations between spectra and structures of molecules are proposed and existing correlations are refined.

Bibliography — 171 references.

Received 13th June 2000