

## КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Е. М. Попов, М. И. Кабачник и Л. С. Маянц*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	846
II. Анализ колебательных спектров фосфорорганических соединений	848
1. Идентификация группы $P=O$	848
2. Идентификация группы $P=S$	854
3. Идентификация группы $P=N$	359
4. Идентификация группы $P-O-R$	861
5. Идентификация группы $OH, S-H$	862
6. Идентификация группы $P-H$	865
7. Идентификация группы $P-O-P, P-NaI$ и др.	868
Приложение	870

## I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время интенсивно развиваются исследования в области органических соединений фосфора. Это связано с большим теоретическим значением фосфорорганических соединений и разнообразным применением их в промышленности и сельском хозяйстве. Уже давно они используются в качестве флотореагентов, пластификаторов, добавок к смазочным маслам и т. д. Благодаря тому, что многие фосфорорганические соединения обладают специфической физиологической активностью, они получают все большее распространение как лечебные препараты. За последние годы фосфорорганические соединения получили широкое применение в качестве химических средств защиты растений. Особенно ценными оказались различные эфиры тиофосфорных кислот, которые по своей эффективности значительно превысили многие, ранее известные, инсектициды. Перспективы развития химии органических соединений фосфора, в том числе полимеров, очень велики. Практическое использование соединений этого класса далеко еще не исчерпано и во многих областях находится в начальной стадии.

В процессе исследований по синтезу новых органических соединений фосфора возникает ряд вопросов, связанных с установлением строения веществ и с изучением направления и механизма их превращений. В частности, представляет большой теоретический и практический интерес для органической химии решение таких вопросов, как таутомерные превращения, изомеризации и молекулярные перегруппировки в ряду фосфорорганических соединений. Естественно, что при решении этих и других вопросов необходимо всестороннее использование как химических, так и физических методов исследования. Среди физических методов исследования большое значение имеет колебательная спектроскопия.

В литературе, в основном за последние годы, опубликовано большое число исследований, посвященных колебательным спектрам фосфорорганических соединений. В некоторых исследованиях, имеющих, в большинстве случаев, качественный характер, анализируются спектры соединений известного строения и делаются отнесения наблюдаемых частот к колебаниям отдельных связей или групп связей. Многие из этих отнесений получены в результате сопоставления спектров большого числа соединений и являются весьма убедительными; некоторые же отнесения недостаточно хорошо обоснованы и поэтому не всегда могут быть рекомендованы для использования при установлении строения вещества.

В ряде публикаций по колебательным спектрам фосфорорганических соединений делаются попытки объяснить смещения так называемых характеристических частот при переходе от спектров одних соединений к спектрам других. При этом, как правило, смещения частот связывают с влиянием какого-нибудь одного фактора, например, полярности связей, массы атомов и т. д.

Из опытных данных и теоретического анализа колебаний молекул хорошо известно, что характеристические частоты колебаний связей могут значительно изменяться при изменении внутримолекулярного окружения связей, которым эти частоты приписываются. Причины изменений характеристических частот, даже если ограничиться рассмотрением изолированных молекул, могут быть очень разнообразны. Если частота не полностью характеристична для одной координаты, т. е. колебание не локализуется в пределах данной связи или угла, то весьма вероятно, что частота будет чувствительна к изменению силовых и кинематических параметров всех тех координат, которые принимают участие в этом колебании. Частоты подобных колебаний заметно изменяются, например, при изменении взаимного расположения связей в группе. Это свойство особенно ценно при исследовании при помощи колебательных спектров поворотной изомерии молекул. В том случае, когда колебание локализовано преимущественно в пределах одной связи (или угла), значительное изменение частоты при изменении окружения связи обусловлено изменением силового поля самой связи. Изменения частот, вызванные не непосредственным участием в колебании соседних атомов и групп, а их влиянием на электронную конфигурацию связи, представляют значительный интерес при изучении природы связи и взаимного влияния атомов.

Сделать определенный вывод о причинах смещения частоты, характеристичной для какой-нибудь связи или группы связей, исключительно на основании экспериментальных спектроскопических данных очень трудно. Действительно, даже при замене только одного атома в молекуле на другой происходят изменения многих кинематических и силовых параметров (массы, межатомного расстояния, углов, силовых коэффициентов). Поэтому нельзя (за редким исключением) сопоставлять спектры веществ, отличающихся только одним параметром, чтобы проследить его влияние на частоту. Для окончательного вывода необходим, наряду с рассмотрением экспериментальных данных, теоретический анализ колебаний молекул.

В этом обзоре рассмотрены работы, посвященные интерпретации колебательных спектров фосфорорганических соединений, теоретическому анализу колебаний фосфорсодержащих молекул и применению колебательных спектров к решению некоторых вопросов химии фосфорорганических соединений.

В приложении дан список фосфорорганических соединений, колебательные спектры которых опубликованы в литературе.

## II. АНАЛИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ГРУППЫ  $P=O$ 

Для структурных и аналитических целей химии фосфорных соединений большой интерес представляют спектральные характеристики групп  $P=O$  и  $P=S$ . Поэтому наибольшее число работ по колебательным спектрам фосфорорганических соединений посвящено выявлению и анализу характеристических частот этих групп.

Арбузов, Батусв и Виноградова<sup>1</sup>, изучая строение диалкилфосфористых кислот методом комбинационного рассеяния света, впервые предположили, что линии средней интенсивности в области  $1250—1260\text{ см}^{-1}$  в спектрах диалкилфосфитов и в области  $1280—1300\text{ см}^{-1}$  в спектрах триалкилфосфатов обусловлены валентными колебаниями групп  $P=O$ . Позднее это отнесение было подтверждено данными Мейрика и Томпсона<sup>2</sup> по инфракрасным спектрам и спектрам комбинационного рассеяния диалкилфосфитов и эфиров алкилфосфиновых кислот. В инфракрасных спектрах этих соединений в области  $1250—1260\text{ см}^{-1}$  наблюдались интенсивные полосы, которые отсутствовали в спектрах триалкилфосфитов.

Эти исследования продолжили Гор<sup>3</sup> и Даш и Смит<sup>4</sup>, которые изучили большое количество инфракрасных спектров фосфорорганических соединений различных типов. Гор сравнил спектры триалкилфосфатов со спектрами триалкилтионфосфатов. Основное отличие между спектрами этих соединений наблюдалось в области  $1250—1300\text{ см}^{-1}$ , где в спектрах триалкилфосфатов содержатся интенсивные полосы поглощения, отнесенные к валентным колебаниям групп  $P=O$ .

Дашем и Смитом<sup>4</sup> было показано, что так называемая частота  $P=O$  может изменяться в широком интервале в зависимости от природы заместителей у атома фосфора. Так, в спектре  $(CH_3)_3PO$  частота  $P=O$  имеет значение  $1176\text{ см}^{-1}$ , в спектре  $(CH_3O)_2POF—1305\text{ см}^{-1}$  и, по данным Гутауски и Лира<sup>5</sup>, в спектре  $POF_3—1415\text{ см}^{-1}$ . Даш и Смит сделали заключение, что значение частоты  $P=O$  определяется электроотрицательностью заместителей. Беллом, Хайзлером, Танненбаумом и Голденсоном<sup>6</sup> найдена линейная зависимость между частотой валентного колебания  $P=O$  в инфракрасных спектрах и спектрах комбинационного рассеяния и суммой электроотрицательностей, по Полингу, галоидов в соединениях  $RONa_3$ . Наличие такой зависимости авторы объясняют сильной поляризацией связи  $P=O$ , поскольку она осуществляется между атомами с весьма различными электроотрицательностями. В результате поляризации атом фосфора приобретает некоторый положительный заряд, а атом кислорода — отрицательный. Поэтому связь  $P=O$  становится очень чувствительной к полярным воздействиям заместителей. Это отражается на силовом коэффициенте связи, и, следовательно, на частоте валентного колебания. Для построения зависимости между частотой  $P=O$  и суммой электроотрицательностей авторами использованы инфракрасные спектры трех соединений:  $POF_3$ ,  $POCl_3$  и  $POBr_3$ . Основываясь на полученной линейной зависимости и известных значениях частот валентных колебаний связи  $P=O$  в инфракрасных спектрах различных фосфорорганических соединений, найдены величины, названные авторами «константами смещения» для разных заместителей. Эти «константы смещения» представляют собой, по мнению авторов, полинговские электроотрицательности заместителей. По величине «констант смещения», найденных для многих радикалов, делаются далеко идущие выводы о порядке связи  $P=O$  и ее природе в различных соединениях фосфора.

Необходимо отметить, что сведение большого числа факторов, обуславливающих значение частоты колебания молекулы, только к одному, в данном случае, фактору полярного влияния, не является обоснованным. Нельзя объяснять изменения частот, имеющие место при переходе от соединения одного типа к соединению другого типа, только за счет полярного эффекта, не основываясь на расчете колебаний молекул, нахождении амплитуд колебаний и определении чувствительности частот к изменению силовых и кинематических параметров молекул. Тот факт, что частота  $\text{P}=\text{O}$  изменяется при замене одних заместителей другими, может быть вызван не только изменением силового коэффициента связи, но и неполной характеристичностью данного колебания для этой связи. Весьма возможно, это колебание является характеристичным не для изолированной связи  $\text{P}=\text{O}$ , а для тетраэдра с атомом фосфора в центре, включающего эту связь и другие связи и углы. Коттон, Барнс и Баннистер<sup>7</sup> считают, что в подобном случае правильной было бы пользоваться не частотой колебания, а силовыми постоянными связи  $\text{P}=\text{O}$  в молекулах с разными заместителями при атоме фосфора. Многие экспериментальные данные, приведенные в статье Белла с сотрудниками, подтверждают более сложную зависимость между частотой  $\text{P}=\text{O}$  и природой заместителей при атоме фосфора. Спектры соединений, имеющих одинаковые величины «констант смещения», должны были бы иметь близкие значения частот валентных колебаний  $\text{P}=\text{O}$ . Однако это не так. Например, соединения с суммой электроотрицательностей  $\sum X=9$  имеют частоты  $\text{P}=\text{O}$  в области  $1250\text{--}1315\text{ см}^{-1}$ , соединения с  $\sum X=8$  — в области  $1220\text{--}1260\text{ см}^{-1}$ , с  $\sum X=9,3$  — в области  $1270\text{--}1320\text{ см}^{-1}$  и т. д. Между тем, инфракрасные спектры подавляющего большинства фосфорорганических соединений, содержащих связь  $\text{P}=\text{O}$ , обнаруживают интенсивные полосы поглощения в области  $1200\text{--}1320\text{ см}^{-1}$ . Поэтому на основании «констант смещения» нельзя судить о частотах  $\text{P}=\text{O}$ .

Вызывают возражения также и другие допущения авторов рассматриваемой работы. Для вычисления так называемых «констант смещения» использованы инфракрасные спектры веществ в разных состояниях. В одних случаях взяты значения частот  $\text{P}=\text{O}$  из спектров твердых соединений, в других — из спектров жидких, а также спектров растворов. Как известно<sup>8,9</sup>, состояние исследуемого соединения может существенно повлиять на положение полосы  $\text{P}=\text{O}$ . Далее, полоса поглощения, отнесенная к валентному колебанию связи  $\text{P}=\text{O}$ , во многих случаях является дублетной. Для получения значений, которые бы лучше удовлетворяли линейной зависимости, авторы произвольно используют только одну частоту. С этой же целью лучшего удовлетворения аддитивной схеме, прямую, первоначально проведенную через три точки, авторы искусственно несколько смещают и изменяют угол ее наклона. Наконец, следует отметить, что интерпретация «констант смещения» как величин полинговских электроотрицательностей заместителей, не имеет физического смысла.

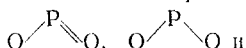
Благодаря экспериментальным работам, упомянутым выше, и работам Беллами и Бичера<sup>10-12</sup>, которые исследовали инфракрасные спектры  $\sim 100$  органических производных фосфорной и фосфиновых кислот, работам Холмштедта и Ларсона<sup>13</sup>, Бергмана, Литauern и Пинхаса<sup>14</sup>, Хэрви и Мейхуда<sup>15</sup>, Баудлера<sup>16</sup> и др.<sup>17-21</sup> можно считать окончательно установленным, что при наличии в молекуле связи  $\text{P}=\text{O}$ , в инфракрасном спектре и спектре комбинационного рассеяния наблюдается частота в области  $1180\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ , причем для спектров большинства соединений этот интервал значительно уже ( $1200\text{--}1320\text{ см}^{-1}$ ).

Для обоснования экспериментальных отнесений и правильной интерпретации происходящих в спектрах изменений при переходе от одной молекулы к другой, необходимо теоретическое рассмотрение опытных

данных. Майнцем, Поповым и Кабачником<sup>21-23</sup> предпринят расчет характеристичных колебаний ряда фосфорсодержащих молекул, включая численный анализ зависимости этих частот от силовых и кинематических параметров молекулы, на основе теории характеристических частот, разработанной Майнцем<sup>24</sup>.

Из расчета частот и форм колебаний молекул типа  $\text{POX}_3$ , а именно:  $\text{POCl}_3$  и  $\text{POBr}_3$  следует, что колебание, соответствующее так называемым частотам  $\text{P}=\text{O}$ , не является вполне характеристичным для связи  $\text{P}=\text{O}$ . При этом колебании значительно изменяются также другие связи и углы. Однако определение зависимости частоты этого колебания от различных параметров показывает, что правдоподобное изменение всех силовых постоянных (за исключением силовой постоянной связи  $\text{P}=\text{O}$ ) не может существенно изменить частоту  $\text{P}=\text{O}$ . Численный анализ зависимости частоты от кинематических параметров<sup>25</sup> позволил заключить о ее чрезвычайно малой чувствительности к изменению масс атомов X, длины связи  $\text{P}-\text{X}$  и углов между связями.

С целью выяснения участия в этом колебании более удаленных углов и связей теми же авторами рассчитаны полносимметричные колебания нескольких из возможных конформаций молекулы  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$ <sup>23</sup>. Как показал расчет, при колебании во всех случаях изменяется главным образом связь  $\text{P}=\text{O}$ ; некоторое участие в этом колебании принимают ближайшие к  $\text{P}=\text{O}$  связи  $\text{P}-\text{O}$  и углы

  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ ; остальные же координаты практически не участвуют в этом

колебании и не влияют на его частоту. Таким образом, принимая во внимание результаты расчета  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{POBr}_3$  и  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$ , можно утверждать, что это колебание весьма характеристично для связи  $\text{P}=\text{O}$  и непосредственно к ней примыкающих связей и углов, т. е. локализуется в пределах тетраэдра. Это находится в соответствии с экспериментальными данными по колебательным спектрам фосфорорганических соединений. В табл. 1, взятой из упомянутой работы<sup>23</sup>, приведены значения

ТАБЛИЦА 1

$\text{P}=\text{O}$ -частоты в спектрах фосфорных соединений

Соединение	$\nu_{\text{P}=\text{O}}$ ( $\text{см}^{-1}$ )	Ссылка на литературу	Соединение	$\nu_{\text{P}=\text{O}}$ ( $\text{см}^{-1}$ )	Ссылка на литературу
$\text{POCl}_3$	1290	3	$\text{CH}_3\text{POCl}_2$	1285	26
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{POCl}$	1286	16	$\text{C}_2\text{H}_5\text{POCl}_2$	1285	26
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POCl}$	1289	16	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{C}_2\text{H}_5\text{P}(\text{O})\text{SCH}_3$	1215	20
$(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{POCl}$	1291	16	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{C}_2\text{H}_5\text{P}(\text{O})\text{SC}_2\text{H}_5$	1215	20
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PNO}$	1258	16	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{C}_2\text{H}_5\text{P}(\text{O})\text{SC}_4\text{H}_9$	1215	20
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PNO}$	1257	16	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{SCH}_3$	1258	19
$(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{PNO}$	1254	16	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{SC}_2\text{H}_5$	1257	18
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PNO}$	1258	16	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{SCH}_2\text{OCH}_3$	1255	19
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_3\text{PO}$	1243	2	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	1254	19
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH}_3\text{PO}$	1250	2	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{SCOOCH}_3$	1263	19
$(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{CH}_3\text{PO}$	1249	2	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5$	1255	27
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{CH}_3\text{PO}$	1250	18	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{POF}$	1305	4
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{C}_2\text{H}_5\text{PO}$	1250	18	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POF}$	1309	4
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}$	1250	4			
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}$	1243	10			

частот  $\text{P}=\text{O}$  для некоторых типов соединений фосфора. Разброс в частотах  $\text{P}=\text{O}$  в спектрах соединений с одинаковым ближайшим окружением атома фосфора не превышает  $10 \text{ см}^{-1}$ . Нужно иметь в виду, однако, что этот вывод сделан из расчета механической модели изолированной молекулы. Он несправедлив для соединений, молекулы кото-

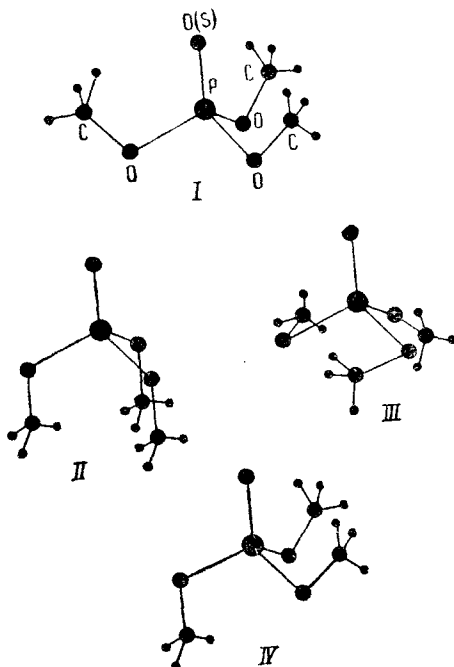
рых сильно ассоциированы или для которых имеет место внутримолекулярная водородная связь. Например, частоты валентного колебания  $P=O$  в спектрах диалкил- и триалкилфосфатов заметно отличаются, несмотря на одинаковое ближайшее окружение фосфорильной группы. Уменьшение частоты  $P=O$  у диалкилфосфатов на  $40\text{--}50\text{ см}^{-1}$  происходит в результате образования межмолекулярной водородной связи (см. ниже).

Представляет интерес то обстоятельство, что в спектрах многих фосфорорганических соединений наблюдаются дублетные полосы  $P=O$ . Гор<sup>3</sup> обнаружил дублетные полосы в спектрах фосфатов, содержащих группу  $OS_2H_5$  и объяснил это близостью частот колебания групп  $P=O$  и  $OS_2H_5$ . Позднее Беллами и Бичер<sup>10</sup> отметили, что дублеты появляются также в спектрах некоторых триарилфосфатов, а Холмштедт и Ларсон<sup>13</sup> наблюдали их в спектрах фосфорорганических соединений, содержащих аминогруппы. Это свидетельствует о том, что обе частоты связаны с группой  $P=O$ . Мортимер<sup>17</sup> исследовал инфракрасные спектры триметил-, триэтил- и трифенилфосфата в кристаллическом и жидком состояниях при различных температурах и в растворах изеооктана, четыреххлористого углерода, сероуглерода, ацетона и хлороформа. Наблюдающиеся в спектре кристаллического триметилфосфата полосы  $1290\text{ см}^{-1}$  и  $750\text{ см}^{-1}$ , отнесенные к частотам  $P=O$  и  $P-O$ , расщепляются в дублетные  $1290, 1275\text{ см}^{-1}$  и  $755, 740\text{ см}^{-1}$ , соответственно, в спектрах жидкого соединения и его растворов. Относительные интенсивности в максимумах ( $J$ ) соответствующих полос поглощения значительно изменяются с температурой и растворителем. Так  $J\ 1290/1275$  и  $J\ 740/755$  в различных растворах изменяются от 0,93 до 4,5 и от 0,26 до 0,67, соответственно. При нагревании триметилфосфата до  $125^\circ$  в спектре наблюдается увеличение интенсивности полос  $1275$  и  $755\text{ см}^{-1}$ . Аналогичные изменения происходят и в спектрах триэтил- и трифенилфосфата. Из этих данных автор сделал вывод о наличии в исследованных фосфатах в жидком состоянии и в растворах нескольких поворотных изомеров, молекулы которых отличаются углом между плоскостями  $O=P-O$  и  $P-O-C$ . Частоты  $1290$  и  $740\text{ см}^{-1}$  в спектре триметилфосфата отнесены к конформации, более стабильной при низкой температуре, а частоты  $1275$  и  $755\text{ см}^{-1}$  — к конформации, концентрация которой увеличивается с ростом температуры.

Появление в спектре жидкого триметилфосфата, двух частот  $P=O$ , вместо одной, можно было бы объяснить как изменением кинематических соотношений, так и изменением силового поля молекулы при переходе от одной конформации к другой. Расчет<sup>23</sup>, выполненный в предположении равенства силовых полей четырех из возможных конформаций (см. схему на стр. 852) \* показывает, что  $P=O$  практически совпадают для них, а разность частот валентных колебаний ординарных связей  $P=O$  для I и III конформаций близка к экспериментальной. Учет возможных ошибок в выборе значений силовых постоянных и кинематических параметров не может приблизить  $\Delta\nu\ P=O$  для разных конформаций к экспериментальному значению. Для объяснения наблюдающейся разности  $\Delta\nu\ P=O$  было допущено, что силовое поле разных конформаций несколько различно, в частности, за счет различия силовых постоянных связей  $P=O$  ( $\sim$  на 2%). Это может быть вызвано наличием очень слабого внутримолекулярного взаимодействия между атомами кислорода группы  $P=O$  и водорода метильной группы у одного

\* Модель I была впервые предложена Гиблингом<sup>28</sup> для молекул алкильных эфиров фосфорной кислоты на основании хорошего совпадения рассчитанных и экспериментальных значений параксоров, и позднее подтверждена в исследованиях по параксорам Арбузовым и Виноградовой<sup>29</sup>.

изомера и отсутствием такого взаимодействия у другого. Условия для осуществления этого взаимодействия наиболее благоприятны у изомеров I и IV и отсутствуют у изомеров II и III. Реализация изомера II маловероятна из-за стерических затруднений. Влияние возможных ошибок в выборе значений силовых коэффициентов не может также существенно изменить разности  $\Delta\nu$   $P=O$  для разных конформаций.



СХЕМА

Так как разность  $\Delta\nu$   $P=O$  для I и III конформации близка к наблюдаемой, то было предположено, что наблюдаемая частота  $740\text{ см}^{-1}$  относится к конформации типа III. Что касается частоты  $755\text{ см}^{-1}$ , то она, вероятно, соответствует конформации типа I, когда частота  $1290\text{ см}^{-1}$  относится к конформации типа III, а  $1275\text{ см}^{-1}$  — к конформации I. Такой выбор реализующихся типов конформаций находится в соответствии с предположением о различии в них силовых постоянных связей  $P=O$ ; так, конформации типа I должно соответствовать меньшее значение постоянной и, следовательно, меньшее значение частоты  $P=O$ .

Можно было бы думать также, что наличие дублета  $1290$  и  $1275\text{ см}^{-1}$  в спектре триметилфосфата связано с ассоциацией молекул  $(CH_3O)_3PO$ , а не с существованием различных конформаций, так как относительная ин-

тенсивность полос  $1290$  и  $1275\text{ см}^{-1}$  инфракрасного спектра раствора триметилфосфата зависит от его концентрации. Однако предположение об ассоциации  $(CH_3O)_3PO$  не согласуется с рядом известных фактов.

1. Молекулярные веса триалкилфосфатов, определенные криоскопическим методом в бензоле, близки к теоретическим<sup>30, 31</sup>. Из этого следует, что, если и можно говорить о взаимодействии молекул триметилфосфата, то только о слабом.

2. Если бы рассматриваемый дублет вызывался слабым межмолекулярным взаимодействием, то значения частот дублета не оставались бы постоянными при переходе от чистого вещества в жидком состоянии к растворам в различных растворителях и при разных температурах. Из работы Мортимера<sup>17</sup> следует, что частоты  $1290$  и  $1275\text{ см}^{-1}$  сохраняют свои значения и мало зависят от выбранных растворителей и температуры.

3. При наличии ассоциации между молекулами триметилфосфата характер полос поглощения  $P=O$  отличался бы от наблюдаемого. В случае слабой ассоциации между атомом кислорода группы  $P=O$  одной молекулы и атомами водорода метильных групп другой, полоса  $P=O$  меньшей частоты должна быть более диффузной по сравнению с полосой  $P=O$  неассоциированной молекулы. Этого не наблюдается.

4. Наконец, если предположить диполь-дипольное взаимодействие типа  $O^-\cdots P^+$ , то в спектре должно наблюдаться не две частоты  $P=O$ , а три, причем две из них опять должны быть диффузными. Следует

отметить, что концентрационная зависимость относительной интенсивности полос  $1290$  и  $1275\text{ см}^{-1}$  не противоречит гипотезе о существовании различных конформаций молекул триметилфосфата. Наличие такой зависимости может быть связано с различной способностью разных поворотных изомеров к сольватации молекулами растворителя, вследствие чего и константа равновесия между разными конформациями, определяемая отношением активностей, зависит и от концентрации раствора.

К свойствам частоты  $\text{P}=\text{O}$  можно отнести также ее чувствительность к образованию всякого рода ассоциаций молекул фосфорорганических соединений как между собой, так и с молекулами растворителя. Даш и Смит<sup>4</sup> впервые отметили, что в спектрах алкил- и арилфосфиновых кислот максимум полосы  $\text{P}=\text{O}$  смещается на  $50\text{--}80\text{ см}^{-1}$  в сторону меньших частот по сравнению со спектрами соответствующих эфиров и полоса поглощения приобретает более диффузный характер. Это сопровождается большим смещением полосы валентных колебаний  $\text{OH}$  (см. ниже). Авторы объяснили этот факт образованием межмолекулярной водородной связи  $\text{P}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ . Беллами и Бичер<sup>11,12</sup> подтвердили наличие ассоциации на большом числе спектров соединений, содержащих группы  $\text{P}=\text{O}$ , а также пришли к выводу, что  $\text{P}=\text{O}$  образует

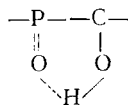
водородную связь с группой  $\text{NH}$ . Авторы отметили, что образование водородной связи сопровождается увеличением интенсивности полосы  $\text{P}=\text{O}$ , но никаких количественных измерений сделано не было. Инфракрасные спектры растворов  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{C}_2\text{H}_5\text{PO}$ <sup>25</sup> показывают заметное влияние растворителя на частоту  $\text{P}=\text{O}$ . Особенно большое влияние оказывают растворители, содержащие гидроксильные и аминогруппы. Так, в спектрах растворов веществ в формамиде частоты  $\text{P}=\text{O}$  уменьшаются по сравнению со спектрами чистых жидкостей и спектрами растворов в четыреххлористом углероде у  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$  с  $1230\text{ см}^{-1}$  до  $1205\text{ см}^{-1}$ , у  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$  с  $1270\text{ см}^{-1}$  до  $1240\text{ см}^{-1}$  и у  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{C}_2\text{H}_5\text{PO}$  с  $1265\text{ см}^{-1}$  до  $1220\text{ см}^{-1}$ . Большие смещения наблюдаются также в спектрах водных и спиртовых растворов. В работе Беллами с сотрудниками<sup>9</sup> исследовано влияние многих растворителей, не содержащих гидроксильных и амино-групп, на частоту  $\text{P}=\text{O}$  в  $\text{POCl}_3$  и  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PNO}$ . Наибольшее смещение частоты  $\text{P}=\text{O}$  наблюдается в спектрах растворов йодистого метилена.

Из определения молекулярных весов криоскопическим методом в бензоле и нафталине некоторых органических соединений фосфора<sup>30,31</sup> следует, что у соединений типа  $(\text{RO})_2\text{PO}(\text{OH})$  молекулы димеризованы, а у соединений типа  $(\text{RO})\text{PO}(\text{OH})_2$  образуют полиассоциированные комплексы. В уксусной кислоте эти соединения мономерны. У триалкилфосфатов, молекулы которых не способны к образованию межмолекулярной водородной связи, найденные молекулярные веса совпали с теоретическими. Как было показано на примере  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ <sup>25</sup>, степень ассоциации диалкилфосфатов существенно зависит от концентрации. С ростом концентрации ассоциация растет, молекулы переходят в ди-, а затем и в полиассоциированные комплексы.

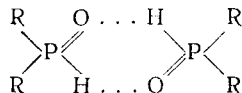
К. Миллер и Р. Миллер<sup>8</sup> исследовали инфракрасные спектры окисей диалкил- $\alpha$ -оксиалкилфосфинов и диалкил- $\alpha$ -оксиалкилфосфинатов в кристаллическом состоянии и в растворе  $\text{CS}_2$ . Частоты  $\text{P}=\text{O}$  и  $\text{O}-\text{H}$  в спектрах кристаллических окисей фосфинов находятся в областях  $1100\text{--}1140\text{ см}^{-1}$  и  $3050\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ , соответственно. В спектрах алкилфосфинатов — в областях  $1230\text{--}1232\text{ см}^{-1}$  и  $3180\text{--}3250\text{ см}^{-1}$ . Низкие значения этих частот и незначительное их повышение в спектрах растворов авторы объяснили внутримолекулярной водородной связью



типа:



Увеличение частоты  $\text{P}=\text{O}$  с 1150 до 1190  $\text{см}^{-1}$  в спектрах растворов в  $\text{CS}_2$  вызвано, по мнению авторов, диполь-дипольной ассоциацией молекул посредством  $\text{P}^+-\text{O}^-\cdots\text{P}^+-\text{O}^-$ . Ассоциацию через межмолекулярную водородную связь диалкилфосфинистых кислот типа



авторы считают маловероятной, поскольку аналогичное изменение частот  $\text{P}=\text{O}$  происходит и в спектрах окисей триалкилфосфинов. Отмечается, что значение частоты  $\text{P}-\text{H}$  (см. ниже) в спектрах растворов ниже, чем в спектрах кристаллических соединений. При межмолекулярной водородной связи должно было бы наблюдаться обратное явление. Наличие ассоциации в соединениях такого типа подтверждается данными Косолапова и Маккаллау<sup>32</sup> по теплотам смешения.

В ряде работ<sup>7, 33-35</sup> исследуется при помощи колебательных спектров комплексообразующая способность фосфорных соединений с катионами металлов. Коттон, Барнс и Баннистер<sup>7</sup> рассмотрели инфракрасные спектры окисей триметил- и трифенилфосфинов с галогенидами  $\text{Cd}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}$  и  $\text{Fe}$ . При комплексообразовании в спектрах окисей фосфинов наблюдается уменьшение частоты валентного колебания  $\text{P}=\text{O}$  на 40—70  $\text{см}^{-1}$  и расширение соответствующей полосы поглощения или расщепление ее на две составляющих. Это объясняется тем, что образуется связь между кислородом фосфорильной группы и ионом металла, а это, в свою очередь, приводит к понижению силовой постоянной связи  $\text{P}=\text{O}$ . Ранее аналогичное явление наблюдали Шелдон и Гире<sup>33</sup> в спектрах кристаллических продуктов присоединения  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{POBr}_3$  и  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$  к  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$  и  $\text{FeBr}_2$ .

Кинелль, Линдквист и Закриссон<sup>35</sup> исследовали спектры комбинационного рассеяния смесей  $\text{POCl}_3$  и  $\text{PO}(\text{CH}_3)_3$  с  $\text{SbCl}_5$  в растворе 1,2-дихлорэтана. Спектры показывают, что все молекулы  $\text{SbCl}_5$  в тройном растворе реагируют с  $\text{PO}(\text{CH}_3)_3$ , а не с  $\text{POCl}_3$ , образуя комплекс  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{PO}(\text{CH}_3)_3$ . Это свидетельствует о большей донорной способности окисей фосфина по сравнению с хлорокисью фосфора.

## 2. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ГРУППЫ $\text{P}=\text{S}$

Спектральная характеристика группы  $\text{P}=\text{S}$  представляет значительный интерес для химии тиофосфорорганических соединений.

Исследования колебательных спектров этого класса соединений проводили многие авторы. Так, Гор<sup>3</sup> исследовал свыше тридцати инфракрасных спектров тиофосфорорганических и фосфорорганических соединений. Спектр  $\text{PSCl}_3$  имеет интенсивную полосу 748  $\text{см}^{-1}$ , которая отсутствует в спектре  $\text{POCl}_3$ . Резко отличаются между собой спектры диэтилхлортиофосфата и диэтилхлорфосфата в областях 660 и 1290  $\text{см}^{-1}$ . Присутствие у первого соединения полосы 660  $\text{см}^{-1}$ , а у второго — 1290  $\text{см}^{-1}$  объяснено наличием, соответственно, связей  $\text{P}=\text{S}$  и  $\text{P}=\text{O}$ . Но в большинстве случаев автору не удалось связать полосы поглощения в инфракрасных спектрах с тионной группой тиофосфорных соединений. Им было сделано заключение, что группа  $\text{P}=\text{S}$  не имеет характеристических частот.

К этому же выводу пришли Даш и Смит<sup>4</sup>, Беллами и Бичер<sup>10</sup>, также исследовавшие инфракрасные спектры тиофосфорорганических соединений. В ряде других публикаций по инфракрасной спектроскопии тиофосфорных соединений<sup>19, 27, 36</sup> поглощение, которое было бы вызвано главным образом наличием связи  $P=S$ , не идентифицировалось. В своей монографии<sup>37</sup> по инфракрасным спектрам молекул Беллами сделал вывод, что поглощение, обусловленное связью  $P=S$ , находится в области  $600-750\text{ см}^{-1}$  и значительно изменяется по интенсивности. Поэтому отсутствие заметного поглощения в этой области не может являться доказательством отсутствия группы  $P=S$  в молекуле.

В работе Мак-Айвора, Гранта и Хубли<sup>18</sup> исследованы инфракрасные спектры 50 тиофосфорорганических соединений. В этой статье наличие тионной группы в молекуле характеризуется частотами в области  $740-830\text{ см}^{-1}$ . Этот вывод, однако, не подтверждается при сопоставлении спектров тионных соединений со спектрами тиольных и кислородных органических соединений фосфора, приведенных в цитируемой статье. Например, в спектре  $CH_3PSCl_2$  полоса  $780\text{ см}^{-1}$  отнесена авторами к связи  $P=S$ , но инфракрасный спектр  $CH_3POCl_2$  имеет полосу  $770\text{ см}^{-1}$  такой же интенсивности. Спектры диэтилхлортионфосфата и диэтилхлорфосфата имеют близкие по интенсивности полосы поглощения в области  $800\text{ см}^{-1}$ , однако полоса  $817\text{ см}^{-1}$  диэтилхлортионфосфата отнесена ими к тионной группе. В инфракрасных спектрах  $(CH_3O)_2P(S)H$  и  $(CH_3O)_2P(O)H$  находятся одинаковые по интенсивности полосы с частотой  $795\text{ см}^{-1}$ , но в рассматриваемой статье полоса  $795\text{ см}^{-1}$  в диметилтионфосфите отнесена к тионной группе. Таким же образом можно поставить под сомнение и прочие отнесения, сделанные Мак-Айвором, Грантом и Хубли. В более поздней работе<sup>38</sup> авторы высказывают сомнение в справедливости сделанных ими отнесений. Однако в сводной таблице они все же отмечают область  $740-830\text{ см}^{-1}$ , как область валентного колебания  $P=S$ .

Спектры комбинационного рассеяния тиофосфорных соединений исследованы до настоящего времени только в нескольких работах. Из работ Симона и Шульце<sup>39</sup>, Дюваля и Фракуа<sup>40-42</sup> и др.<sup>36, 43</sup> известно, что наличие связей  $P=S$  в галоидангидридах тиофосфорной кислоты проявляется в спектрах комбинационного рассеяния в виде интенсивных линий, соответствующие частоты которых совпадают с частотами инфракрасных полос поглощения. Симоном и Шульце<sup>39, 41</sup>, Михальским, Межецким и Руражом<sup>45</sup> приведены спектры нескольких триалкилтионфосфатов, но анализа спектров не сделано.

С целью нахождения характеристических частот группы  $P=S$  Попов, Мاستрюкова, Родионова и Кабачник<sup>26</sup> рассмотрели инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния большого числа органических тиофосфорных соединений параллельно с соответствующими тиофосфорными и фосфорными соединениями. В работе отмечается, что колебание, в котором принимает участие группа  $P=S$ , проявляется в инфракрасных спектрах молекул разных типов соединений в виде очень отличающихся по интенсивности полос поглощения. В связи с этим, не во всех случаях можно рекомендовать при исследовании строения тиофосфорорганических соединений только инфракрасные спектры. Кроме того, необходимо учитывать возможность появления интенсивных полос в области частот  $P=S$ , но связанных с наличием группы  $P-S-R$  ( $R = \text{алкил}$ ). В спектрах комбинационного рассеяния всех исследованных тиофосфорорганических соединений полосы  $P=S$  являются значительно более интенсивными, чем полосы  $P=O$ . Это, возможно, объясняется малой полярностью этой связи и лучшей ее поляризуемостью. В спектрах тиофосфорорганических соединений полосы  $P=S$  во многих случаях состоят из двух или трех частот. Сравнивая полосы поглощения  $P=S$  и  $P=O$ , авторы пришли к выводу, что причина сложности полос

$P=S$  заключается, как и у фосфорильных соединений, в поворотной изомерии. Полосы  $P=O$  и  $P=S$  имеют одинаковый характер в спектрах аналогичных тионных и фосфорильных молекул. Например, в спектрах  $RPSCl_2$  и  $RPOCl_2$  при  $R=CH_3$  наблюдаются единичные полосы  $P=S$  и  $P=O$ , а при  $R=C_2H_5$  и  $C_3H_7$  — сложные.

Из анализа спектров исследованных соединений и данных, опубликованных в литературе, следует, что частоты, связанные с группой  $P=S$ , находятся в области  $550-750\text{ см}^{-1}$  и сохраняют постоянные значения лишь при одинаковом ближайшем окружении атома фосфора. В табл. 2 даны средние значения характеристических частот  $P=S$  для различных типов тиофосфорорганических соединений.

ТАБЛИЦА 2\*

$\begin{array}{c} Cl \\   \\ Cl-P=S \\   \\ Cl \end{array}$	$750\text{ см}^{-1}$	$\begin{array}{c} RO \\   \\ RO-P=S \\   \\ R \end{array}$	$580\text{ см}^{-1}$
$\begin{array}{c} Cl \\   \\ Cl-P=S \\   \\ RO \end{array}$	$700\text{ см}^{-1}$	$\begin{array}{c} HO \\   \\ RO-P=S \\   \\ R \end{array}$	$580\text{ см}^{-1}$
$\begin{array}{c} Cl \\   \\ RO-P=S \\   \\ RO \end{array}$	$660\text{ см}^{-1}$	$\begin{array}{c} Cl \\   \\ Cl-P=S \\   \\ R_2N \end{array}$	$670\text{ см}^{-1}$
$\begin{array}{c} Cl \\   \\ RO-P=S \\   \\ RO \end{array}$	$640\text{ см}^{-1}$	$\begin{array}{c} PO \\   \\ PO-P=S \\   \\ RHN \end{array}$	$640\text{ см}^{-1}$
$\begin{array}{c} Cl \\   \\ Cl-P=S \\   \\ R \end{array}$	$665\text{ см}^{-1}$	$\begin{array}{c} RO \\   \\ RO-P=S \\   \\ RS \end{array}$	$655\text{ см}^{-1}$
$\begin{array}{c} R \\   \\ R-P=S \\   \\ R \end{array}$	$550\text{ см}^{-1}$	$\begin{array}{c} RO \\   \\ RO-P=S \\   \\ HS \end{array}$	$655\text{ см}^{-1}$
$\begin{array}{c} Cl \\   \\ RO-P=S \\   \\ R \end{array}$	$625\text{ см}^{-1}$	$\begin{array}{c} RS \\   \\ RS-P=S \\   \\ RS \end{array}$	$685\text{ см}^{-1}$
		$\begin{array}{c} RO \\   \\ RO-P=S \\   \\ H \end{array}$	$635\text{ см}^{-1}$

\* R=алкильный радикал.

Одновременно с упомянутой работой<sup>26</sup> было опубликовано исследование Хуга и Кристена<sup>46</sup>, также посвященное определению частот валентных колебаний группы  $P=S$  в инфракрасных спектрах соединений  $X_3P=S$  ( $X=CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $CH_3O$ ,  $C_2H_5O$ ,  $SC_2H_5$ ,  $C_2H_5$ ) и теоретическому анализу этого колебания. Отнесение частот в спектрах соединений, исследованных в обеих работах, совпадают. Хуг и Кристен предполагают также, что дублетный характер полос  $P=S$  и  $P=O$ , наблюдаемый в спектрах многих фосфорорганических соединений, обусловлен поворотной изомерией молекул.

ТАБЛИЦА 3

P=S-частоты в спектрах тиофосфорных соединений

Соединение	$\nu_{P=S}$ ( $\text{см}^{-1}$ )	Ссылка на ли- терату- ру	Соединение	$\nu_{P=S}$ ( $\text{см}^{-1}$ )	Ссылка на ли- терату- ру
$\text{PSCl}_3$	748	3	$(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{NHCH}_3$	645	26
$\text{CH}_3\text{PSCl}_2$	664	26	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{NHCH}_3$	645	26
$\text{C}_2\text{H}_5\text{PSCl}_2$	665	26	$(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{NHCH}_3$	637	26
$\text{C}_3\text{H}_7\text{PSCl}_2$	660	26	$(\text{CH}_3\text{O})\text{CH}_3\text{PSCl}$	620	26
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PS}$	616	46	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{CH}_3\text{PSCl}$	625	26
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PS}$	608	26	$(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})\text{CH}_3\text{PSCl}$	629	18
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{OH}$	618	46	$(\text{CH}_3\text{O})\text{P}(\text{S})\text{SH}$	654	18
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5$	607	27	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{SH}$	654	26
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{OPO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	609	26	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{SCH}_3$	655	26
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PHS}$	636	4	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{SC}_2\text{H}_5$	655	26
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PHS}$	633	26	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{SCH}_2\text{SC}_3\text{H}_7$	655	26
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PSCl}$	660	26	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_3\text{H}_7$	656	26
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSCl}$	660	26	$(\text{CH}_3\text{S})_3\text{PS}$	685	46
$(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{PSCl}$	665	26	$(\text{CH}_3\text{S})_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{S})\text{PS}$	685	46
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PSCl}$	667	26	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{CH}_3\text{SPS}$	685	46
$(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{PSCl}$	656	26	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_3\text{PS}$	685	46
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{NHCH}_3$	635	26	$(\text{C}_3\text{H}_7\text{S})_3\text{PS}$	685	46
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{NHCH}_3$	638	26	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{S})_3\text{PS}$	685	46

Из этой работы следует, что частоты, отнесенные к группе P=S, сохраняют постоянные значения только при одинаковом ближайшем окружении атома фосфора. Этот вывод был подтвержден Маянцем, Поповым и Кабачником<sup>22, 23</sup> расчетом нормальных колебаний и численным анализом зависимости частот от силовых и кинематических параметров молекул  $\text{PSCl}_3$ ,  $\text{PSBr}_3$  и четырех из возможных конформаций молекулы  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PS}$ .

В табл. 3 приведены частоты P=S для разных типов тиофосфорных соединений. Значения частот P=S, как и частот P=O, остаются в пределах точности эксперимента постоянными при неизменном окружении тионной группы. У этого правила имеются такие же ограничения, как и у аналогичного правила для частот P=O (см. стр. 850).

Результаты расчета и экспериментальные отнесения частот, сделанные в этих работах<sup>22, 23, 26</sup> противоречат выводам Мак-Айвора, Гранта и Хубли<sup>18, 38</sup>, критика которых была дана выше.

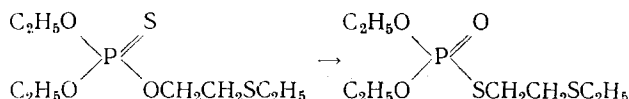
Хуг и Кристен<sup>46</sup> рассчитали частоты колебаний P=S для  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{S}$ ,  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{S}$ ,  $\text{Br}_3\text{P}=\text{S}$ ,  $-\text{O}_3\text{P}=\text{S}$  и  $\text{S}_3\text{P}=\text{S}$ . Из расчета, выполненного при одинаковой для всех моделей силовой постоянной связи P=S, авторы сделали вывод, что значение частоты валентного колебания P=S для молекул типа  $\text{X}_3\text{P}=\text{S}$  зависит только от массы атомов X и силовых постоянных связей P—X. Вывод в отношении влияния массы атомов X противоречит некоторым данным, приведенным самими авторами, а также не согласуется с результатами расчета и анализа частот колебаний молекул  $\text{PSCl}_3$ ,  $\text{PSBr}_3$  и  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PS}$ , выполненного Маянцем, Поповым и Кабачником<sup>22, 23, 25</sup>. Так, согласно принятым в расчете Хуга и Кристена постоянным, силовые поля  $\text{PSCl}_3$  и  $\text{PSBr}_3$  существенно не отличаются. Вычисленные частоты P=S, несмотря на большое различие масс атомов хлора и брома, вопреки выводу авторов, оказываются близкими (750 и 736  $\text{см}^{-1}$ , соответственно). Увеличение массы в том случае, когда она оказывает влияние, должно обязательно понижать частоту; вычисленная же частота P=S в  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{S}$  (555  $\text{см}^{-1}$ ) оказывается значительно меньше частоты в  $\text{PSBr}_3$  (736  $\text{см}^{-1}$ ). Та же картина наблюдается и в полученных экспериментально колебательных спектрах этих соединений (558  $\text{см}^{-1}$  и 718  $\text{см}^{-1}$ , соответственно).

Результаты более детального и строгого расчета<sup>22, 23, 25</sup> показывают, что так называемое валентное колебание связи  $P=S$  не ограничивается только этой связью, а представляет собой более сложное колебание молекулы. В нем, помимо  $P=S$ , принимают заметное участие связи и углы, непосредственно примыкающие к этой группе. Поэтому силовые постоянные  $PX$ , так же, как и другие силовые постоянные тетраэдра с атомом фосфора в центре, оказывают определенное влияние на частоту  $P=S$ . Была также сделана<sup>22, 23, 25</sup> количественная оценка характеристичности этого колебания и определена чувствительность частоты к изменению силовых и кинематических параметров молекулы. Согласно этим данным, эта частота наиболее чувствительна к изменению силовой постоянной связи  $P=S$ . Правдоподобное изменение значений других силовых постоянных не может существенно изменить значение частоты  $P=S$ . Численный анализ зависимости частоты от кинематических параметров позволил установить чрезвычайно малое влияние на данную частоту изменений масс атомов  $X$ , длин связей  $P-X$  и углов  $X-P-X$  и  $X-P-S$ .

Как видно из рассмотренных выше работ, посвященных тиофосфорным соединениям, колебательные спектры могут сравнительно быстро и в большинстве случаев однозначно решать вопрос о тионном или тиольном строении тиофосфорорганических соединений. Это делает их, в частности, хорошим средством при исследовании тион-тиольной изомеризации, обнаруженной Пищимукой<sup>47</sup> и Эмметом и Джонсом<sup>48</sup> у триалкилтиофосфатов.

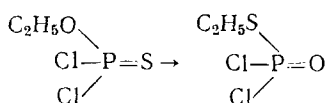
При нагревании триалкилтионфосфаты изомеризуются в триалкилтиолфосфаты:  $(RO)_3P=S \rightarrow (RO)_2(RS)P=O$ . Различие в структурах молекул изомеров существенно сказывается на их инфракрасных спектрах. Резкое различие в спектрах двух изомеров позволяет использовать их для качественных и количественных анализов как в лабораторных, так и в промышленных условиях.

Хинглайн, Шрадер и Мюльман<sup>27</sup> исследовали изомеризацию хорошо известного инсектицида диэтил-О-этилмеркаптоэтилтиофосфата:



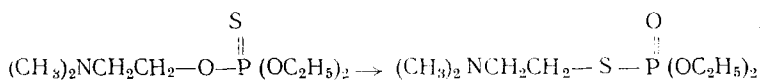
Количество получающегося тиольного изомера определялось химическим путем, окислением азотной кислотой, и при помощи инфракрасных спектров с хорошим совпадением результатов. Спектр диэтил-S-этилмеркаптоэтилтиофосфата, получающегося при изомеризации, имеет интенсивную полосу поглощения с максимумом  $1255\text{ см}^{-1}$ , связанную с валентным колебанием  $P=O$ . Спектр тионного изомера в этой области не имеет значительного поглощения. В спектрах обоих соединений наблюдается полоса с частотой  $1165\text{ см}^{-1}$ , связанная с колебаниями группы  $P-O-C_2H_5$ . При перегруппировке эта полоса не изменяет своего положения и сохраняет постоянную интенсивность. Это дало возможность использовать ее как внутренний эталон при количественном анализе. Определение содержания изомеров по этой методике очень просто и выполняется исключительно быстро.

Попов и Меденикова<sup>49</sup> исследовали при помощи инфракрасных спектров термическую изомеризацию этилдихлортионфосфата, являющегося промежуточным продуктом синтеза ряда важнейших тиофосфорорганических инсектицидов



По спектрам этилдихлортионфосфата, выдержанного в течение 1, 3, 4, 5 и 6 часов при 120°, отчетливо видно, что полосы, характеризующие группы  $P-O-C_2H_5$  и  $P=S$ , с увеличением продолжительности нагревания становятся менее интенсивными, а интенсивность полосы  $P=O$  тиольного изомера, наоборот, растет. Этилдихлортионфосфат после 6 часов нагревания при 120° имеет инфракрасный спектр, подобный спектру этилдихлортиолфосфата. Для количественного анализа выбраны полосы 795 и 1270  $см^{-1}$ , которые оказались удобными тем, что они не налагаются ни на какие другие полосы и каждая из них достаточно интенсивна только в спектре одного соединения. Из результатов спектрального анализа и рефрактометрических измерений следует, что нагревание этилдихлортионфосфата в течение 6 часов при 80° не приводит к изомеризации; при 100° за это же время изомеризуется лишь незначительная его часть. При 120° этилдихлортионфосфат полностью превращается в этилдихлортиолфосфат. Кинетика изомеризации удовлетворительно описывается уравнением автокаталитической реакции.

Таммелином<sup>50</sup> исследована изомеризация  $\omega$ -диметиламиноэтил-диэтилтионфосфата при помощи инфракрасных спектров и бумажной хроматографии. Показано, что при нагревании в течение нескольких часов при 100° тионный изомер переходит в S- $\omega$ -диметиламиноэтил-диэтилтиолфосфат:



### 3. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ГРУППЫ $P=N$

Среди веществ, у которых атом фосфора образует кратные связи, менее всего исследованы спектры соединений с группой  $P=N$ .

Даш<sup>51</sup> проанализировал спектры комбинационного рассеяния и инфракрасные спектры тримера и тетрамера фосфонитрилхлорида. Интенсивные полосы 1218  $см^{-1}$  у тримера и 1315  $см^{-1}$  у тетрамера были отнесены к колебаниям соответствующих циклов. В спектрах других исследованных тримеров наблюдались в этой же области аналогичные полосы:  $P_3N_3Cl_5Br$  — 1205  $см^{-1}$ ,  $P_3N_3Cl_4Br_2$  — 1202  $см^{-1}$ ,  $P_3N_3Cl_2Br_4$  — 1180  $см^{-1}$ <sup>52</sup>,  $P_3N_3(N_2H_3)_6$  и его бензальдегидных и салицилальдегидных производных — 1218  $см^{-1}$ <sup>53</sup>. В спектрах алифатических эфиров тримерной нитрилофосфорной кислоты интенсивные полосы в этой области отсутствуют<sup>4</sup>. Значительное число спектров тримерных и тетрамерных фосфонитрильных производных было исследовано Шоу<sup>54</sup>. Частоты, отнесенные автором к колебаниям шестичленных и восьмичленных колец, находятся в области 1180—1270  $см^{-1}$  у тримеров и в области 1270—1330  $см^{-1}$  у тетрамеров.

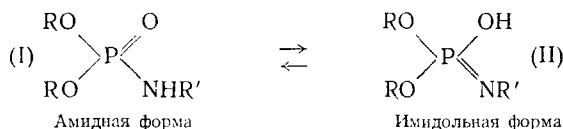
В работе Кабачника, Гилярова и Цветкова<sup>55</sup> исследованы инфракрасные спектры имидофосфатов  $(RO)_3P=NC_6H_5$  и имидофосфинатов  $(RO)_2R'P=NC_6H_5$  ( $R$  и  $R'$  = алкил), содержащих группы  $P=N$  вне цикла. В спектрах этих соединений интенсивные полосы в области 1350—1385  $см^{-1}$  отнесены к валентному колебанию  $P=N$ . В спектрах изомерно построенных анилидофосфатов и анилидофосфинатов поглощение в этой области отсутствует, а имеется интенсивное поглощение в области 1210—1270  $см^{-1}$ , характерное для веществ с группой  $P=O$ . С целью выяснения влияния заместителей при азоте на поглощение, связанное с колебанием  $P=N$ , получены<sup>55</sup> инфракрасные спектры  $(C_2H_5O)_3P=NC(O)CH_3$  и  $(RO)_3P=NCH_3$ . Полосы поглощения в области 1325—1385  $см^{-1}$  отнесены к валентному колебанию группы  $P=N$ . Хорнер и Оэдигер<sup>55a</sup> исследовали инфракрасные спектры соединений  $p-R-C_6H_4-N=P(C_6H_5)_3$  ( $R=H, CH_3, CH_3O, Cl, CO_2C_2H_5, NO_2$  и  $CN$ ) и отнесли

к валентному колебанию  $P=N$  очень переменные по интенсивности полосы поглощения в области  $1160\text{--}1180\text{ см}^{-1}$ . Основанием для этого послужило лишь отнесение Дашем<sup>51</sup> к аналогичному колебанию молекулы  $(PNC\text{Cl}_2)_3$  полосы  $1218\text{ см}^{-1}$ . Быть может, будет правильно связать с колебанием  $P=N$  в этих соединениях интенсивные полосы в области  $1330\text{--}1370\text{ см}^{-1}$ , что хорошо согласуется с данными для имидофосфитов и имидофосфинатов<sup>55</sup>. Правильность отнесения полос в области  $1330\text{--}1370\text{ см}^{-1}$  Хорнсером и Оэдигером к колебанию  $N=C$  вызывает сомнение.

Для окончательных выводов о характеристичности колебания для группы  $P=N$  необходимо дальнейшее накопление экспериментальных данных и теоретическое рассмотрение колебаний молекул фосфоразотистых соединений.

С вопросом идентификации группы  $P=N$  связан вопрос о строении и таутомерии  $N$ -замещенных диалкиламидофосфатов и амидофосфинатов.

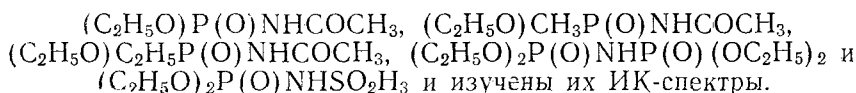
Среди таутомерных систем фосфорорганических соединений представляет интерес таутомерия амидов кислот пентавалентного фосфора



Эта таутомерия вполне возможна по аналогии с лактим-лактамной таутомерией.

Как можно заключить на основании рассмотрения инфракрасных спектров диалкил- $N$ -алкиламидофосфатов, представленных в работах Беллами и Бичера<sup>11</sup>, Холмштедта и Ларсена<sup>13</sup>, таутомерное равновесие этих веществ смещено в сторону амидных форм (I).

Для выяснения вопроса о возможности таутомерии такого типа ( $I \rightleftharpoons II$ ) в ряду фосфоразотистых соединений в работе Кабачника, Гилярова и Попова<sup>56</sup> избран метод смещения равновесия при введении к атомам азота заместителей различной электрофильности. Были исследованы следующие  $N$ -замещенные амидофосфаты и амидофосфинаты:



По данным спектров в случае  $N$ -ацетилзамещенных амидофосфата и амидофосфинатов в равновесии преобладают амидные формы (I). Так, в спектрах наблюдаются интенсивные полосы поглощения в областях  $1200\text{--}1250\text{ см}^{-1}$  и  $3100\text{ см}^{-1}$ , которые отнесены, соответственно, к колебаниям групп  $P=O$  и  $N-H$ .

Иной вид имеют спектры диэтил- $N$ -диэтилфосфориламидофосфата и диэтил- $N$ -метансульфонилиамидофосфата. В спектре первого полосы поглощения  $\sim 1250\text{ см}^{-1}$  и  $\sim 1390\text{ см}^{-1}$  отнесены, соответственно, к валентным колебаниям групп  $P=O$  и  $P=N$ . В спектре диэтил- $N$ -метансульфонилиамидофосфата полоса  $1390\text{ см}^{-1}$ , характерная для группы  $P=N$ , сохраняется. Полосы  $1235\text{ см}^{-1}$  и  $1315\text{ см}^{-1}$ , отнесены к симметричным и антисимметричным колебаниям сульфонильной группы. Кроме того, в спектрах двух соединений наблюдаются очень размытые полосы в области  $3000\text{ см}^{-1}$  и более узкие — в области  $2700\text{ см}^{-1}$ , которые отнесены к колебаниям гидроксильных групп, вовлеченных в водородную связь. При дейтерировании этих соединений спектры изменяются лишь в области частот гидроксильных групп: уменьшается

интенсивность полос  $2700\text{ см}^{-1}$  и  $3000\text{ см}^{-1}$  и появляются новые полосы в области  $2170\text{--}2320\text{ см}^{-1}$ . Наличие полос  $\text{OH}$  и  $\text{P}=\text{N}$  и отсутствие четко выраженных полос  $\text{NH}$  и  $\text{P}=\text{O}$  позволяет сделать вывод о смещении таутомерного равновесия у диэтил-N-диэтилфосфориламидофосфата и диэтил-N-метансульфониламидофосфата в сторону имидольной формы (II).

Таким образом, введение наиболее электрофильных заместителей фосфорильного и метансульфонильного остатков к атому азота в амидофосфатах смещает таутомерное равновесие в сторону имидольных форм, что доказывает, таким образом, таутомерию этого типа веществ.

#### 4. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ГРУПП $\text{P}-\text{O}-\text{R}$

Экспериментальное изучение колебательных спектров фосфорорганических соединений позволило сделать также ряд других отнесений наблюдаемых частот к отдельным связям и группам связей.

Дашем и Смитом<sup>4</sup> при исследовании инфракрасных спектров алифатических эфиров фосфорной и алкилфосфиновых кислот установлена связь между группой  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$  и интенсивной полосой поглощения в области  $1030\text{--}1050\text{ см}^{-1}$ . В результате обширных исследований Беллами и Бичера<sup>10-12</sup> это отнесение было подтверждено. В настоящее время известны спектры очень большого ряда алкилфосфатов и других соединений, содержащих группу  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$  (см. приложение); оказалось, что во всех случаях имеется очень интенсивная полоса поглощения в области  $995\text{--}1050\text{ см}^{-1}$ , причем подавляющее большинство соединений поглощает при  $1030\text{ см}^{-1}$ .

Подобно тому, как частоты, приписываемые связям  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  (алкил) и  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  (арил) в эфирах, значительно отличаются между собой, имеется заметное различие между частотами аналогичных типов связей  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ . Это различие было продемонстрировано Беллами и Бичером<sup>10</sup> на примере спектров трифенил-, дифенилэтил-, фенилдиэтил- и триэтилфосфата. При одних и тех же концентрациях этих веществ и при использовании одной кюветы обнаружено постепенное ослабление и затем полное исчезновение интенсивной полосы около  $1200\text{ см}^{-1}$ , при этом наблюдалось увеличение интенсивности полосы  $1030\text{ см}^{-1}$ , отсутствующей у трифенилфосфата. В последующих работах этих авторов<sup>11,12</sup> по спектрам ароматических фосфатов, фосфинов и фосфитов установлено, что интервал, в котором обнаруживается частота, отнесенная к группе  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$  (арил), составляет  $1190\text{--}1240\text{ см}^{-1}$ .

До настоящего времени исследованы инфракрасные спектры только нескольких соединений, содержащих группу  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$  (ацил)<sup>19,20</sup>. Весьма вероятно, что интенсивная полоса поглощения в спектрах этих соединений в области  $1180\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  связана с этой группой. Таким образом, экспериментальные данные показывают, что частоты  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$  весьма чувствительны к типу заместителя при атоме углерода. Однако они практически остаются без изменения в спектрах органических фосфорных, тиофосфорных и имидофосфорных соединений и соединений трехвалентного фосфора.

В нескольких публикациях обсуждается вопрос о более детальном отнесении частоты в области  $1000\text{--}1050\text{ см}^{-1}$  в спектрах алкилфосфатов. Так, Бергман, Литауэр и Пинхас<sup>14</sup> предположили, что поглощение в этой области обусловлено антисимметричным колебанием трех групп  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ . К симметричному колебанию этих групп отнесена полоса  $980\text{ см}^{-1}$ . Однако, если бы это было так, то следовало ожидать смещения полосы поглощения в спектрах соединений с двумя или одной группами  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ . В действительности это не обнаруживается.

Беллами и Бичер<sup>10-12</sup> отнесли полосу в области  $1000\text{--}1050\text{ см}^{-1}$  к колебанию  $(\text{P})\text{O}-\text{C}$ , а полосу  $980\text{ см}^{-1}$  — к  $\text{P}-\text{O}(\text{C})$ . Баудлер<sup>15</sup>



Мейрик и Томпсон<sup>2</sup> и др.<sup>17</sup> относят к колебанию  $P-O(C)$  полосы в области  $730-800\text{ см}^{-1}$ .

Кетеллар и Герсман<sup>57</sup> рассмотрели колебания изолированной от всей молекулы группы  $P-O-C$  и заключили, что в молекулах эфиров фосфорной кислоты колебания, соответствующие связям  $P-O$  и  $C-O$  в группе  $P-O-C$ , являются в значительной степени изолированными, причем большая частота связана с колебанием  $C-O$ . Учитывая неоправданную условность расчета, выводы авторов нельзя считать обоснованными. Полный расчет и анализ частот колебаний молекул  $(CH_3O)_3PO$  и  $(CH_3O)_3PS$ <sup>23</sup> показывает, что у этих молекул отсутствуют локальные колебания  $(P)O-C$ ,  $P-O(C)$  и даже  $P-O-C$ . Частоты в областях  $1000-1050\text{ см}^{-1}$  и  $730-800\text{ см}^{-1}$  можно лишь весьма условно отождествлять с колебаниями связей  $O-C$  и  $P-O$ , поскольку в колебаниях, хотя и принимают наибольшее участие связи  $C-O$  ( $1000-1050\text{ см}^{-1}$ ) и  $P-O$  ( $730-800\text{ см}^{-1}$ ), но значительно изменяются также связи и углы органической части молекулы. В то же время, фосфорильная группа в  $(CH_3O)_3PO$  и тионная группа в  $(CH_3O)_3PS$  в этих колебаниях практически не участвуют.

Анализ частот показывает, с одной стороны, их большую чувствительность к изменениям силовых постоянных органической части молекулы и, с другой, — малую чувствительность к изменениям в фосфорной части. Это находится в согласии с экспериментом. Так называемые  $(P)O-C$ -частоты существенно отличаются в спектрах соединений с алкильными, арильными и ацильными заместителями при атоме фосфора, но совпадают в спектрах соединений с группами  $P=O$ ,  $P=S$  и  $P=N$ , а также в спектрах соединений 5- и 3-валентного атома фосфора.  $P-O(C)$ -частоты в спектрах триалкилфосфатов и триалкилтионфосфатов изменяют свои значения при замене одного алкильного радикала другим. Расчет и эксперимент<sup>17, 23</sup> показывают, что  $P-O$ -частоты отличаются на  $15\text{ см}^{-1}$  в поворотных изомерах молекулы  $(CH_3O)_3PO$ . Это означает, что данное колебание чувствительно к изменению угла поворота метоксигруппы вокруг связи  $P-O$ .

По данным Даша и Смита<sup>4</sup>, в спектрах соединений, содержащих группы  $(P)O-C_2H_5$ , кроме очень интенсивной полосы  $1030\text{ см}^{-1}$ , наблюдается еще узкая полоса средней интенсивности  $1160\text{ см}^{-1}$ . Беллами и Бичер<sup>10-12</sup> подтвердили это и отметили, что аналогичная полоса, только большей интенсивности, появляется в спектрах при наличии у соединения группы  $(P)O-C$  (арил). В 70 изученных ими соединениях, содержащих какую-либо из этих групп, полоса появляется в области  $1156-1163\text{ см}^{-1}$ . Присутствие в спектре полосы в этой области и интенсивной полосы в области  $1200\text{ см}^{-1}$  или  $1030\text{ см}^{-1}$  позволяет идентифицировать одну из этих групп. Для группы  $(P)O-CH_3$  в инфракрасном спектре также имеется характерная полоса  $1190\text{ см}^{-1}$ , которая по многим данным<sup>4</sup> очень постоянна и может быть использована для подтверждения наличия метоксигруппы в фосфорных соединениях.

Баудлер<sup>16</sup> исследовала спектры комбинационного рассеяния 22 соединений следующих типов:  $(RO)_3P$ ,  $(RO)_2PX$ ,  $ROPX_2$ ,  $(RO)_3PO$ ,  $(RO)_2POX$  и  $(RO)_2POH$ , где  $R$  = алкил,  $X = Cl, Br$ . Линии малой интенсивности в области  $950-1070\text{ см}^{-1}$  отнесены к группе  $(P)O-C$  (алкил); линии и с частотами  $1190$  и  $1160\text{ см}^{-1}$ , в случае соединений с  $R = CH_3$  и  $C_2H_5$ , в спектрах комбинационного рассеяния не обнаружено.

##### 5. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ГРУПП $O-H$ , $S-H$

Как было отмечено выше, в спектрах соединений, содержащих группу  $P \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$  частота валентного колебания  $OH$  в результате образо-

вания межмолекулярной водородной связи значительно смещена в сторону меньших частот. Соответствующая полоса поглощения в инфракрасных спектрах диалкилфосфатов является очень размытой и находится в области  $2560\text{--}2700\text{ см}^{-1}$  4, 10, 12. В случае растворов в неполярных растворителях эта полоса сохраняется. В спектре комбинационного рассеяния  $\text{Cl}_2\text{POOH}$  58 диффузная полоса  $2819\text{ см}^{-1}$  отнесена к валентному колебанию OH. В спектре  $\text{Cl}_2\text{POOD}$  полоса  $2819\text{ см}^{-1}$  не наблюдается, а имеется малоинтенсивная полоса валентного колебания OD  $2093\text{ см}^{-1}$ .

В спектрах соединений с группой  $\text{P} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  18, 19 полоса поглощения, которую можно отнести к валентному колебанию OH, находится в области  $3100\text{--}3150\text{ см}^{-1}$ . Несомненно, что столь низкие значения частот OH связаны с ассоциацией, а диффузный характер соответствующих полос поглощения свидетельствует о межмолекулярном взаимодействии молекул фосфорорганических кислот. Ассоциация диалкилтиофосфиновых кислот подтверждена данными криоскопии 20, 25. Молекулярный вес кислот типа  $(\text{RO})\text{P}(\text{S})\text{OH}$  в бензоле значительно превышает теоретический, а в феноле точно ему соответствует. Инфракрасные спектры нагретых до  $90^\circ$  диалкилтиофосфиновых кислот показывают смещение максимума поглощения на  $60\text{ см}^{-1}$  к большим частотам. Молекулы диалкилфосфорных и тиофосфорных кислот также ассоциированы 25, 30, 31. Исследование концентрационной зависимости ассоциации этих соединений 25 показывает, что степень ассоциации диалкилфосфатов заметно превышает степень ассоциации диалкилтиофосфатов. Более прочная межмолекулярная водородная связь диэтилфосфата обуславливает и большее смещение максимума полосы поглощения валентного колебания OH ( $2640\text{ см}^{-1}$ ) по сравнению с диэтилтиофосфатом ( $3120\text{ см}^{-1}$ ).

Молекулы диалкилтиофосфатов, также как и молекулы кислых эфиров алкилтиофосфиновых кислот, могут осуществлять водородную связь как посредством взаимодействия протона с тионной группой  $\text{P} \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$  ( $\text{O}\text{--}\text{H}\cdots\text{S}=\text{P}$ ), так и с атомами кислорода эфирных групп ( $\text{O}\text{--}\text{H}\cdots\text{O} \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \diagup \end{smallmatrix}$ ).

Для выяснения этого вопроса было бы полезным исследование спектров диалкилтиофосфиновых кислот и криоскопические измерения. Отсутствие у этих кислот эфирных групп позволило бы сделать заключение о взаимодействии протона с тионной группой. Имеющийся материал позволяет лишь высказать предположение, что ассоциация посредством  $\text{OH}\cdots\text{S}=\text{P}$  отсутствует или представляется очень слабой, а межмолекулярная водородная связь осуществляется главным образом с атомами кислорода. Это предположение основано на положении частот  $\text{P}=\text{S}$  в спектрах тиокислот фосфора. В случае ассоциации с тионной группой частота  $\text{P}=\text{S}$  должна быть заметно ниже, чем у соответствующего эфира, как это имеет место, например, у диалкил- и триалкилфосфатов или у кислых и полных эфиров алкилфосфиновых кислот. Наблюдающиеся же частоты  $\text{P}=\text{S}$  у диэтилтиофосфата ( $618\text{ см}^{-1}$ ) и этилового эфира этилтиофосфиновой кислоты ( $586\text{ см}^{-1}$ ) 46 практически совпадают с частотами  $\text{P}=\text{S}$ , соответственно, триалкилтионфосфатов и диалкиловых эфиров алкилтиофосфиновых кислот, как это и должно быть в спектрах молекул с одинаковым ближайшим окружением атома фосфора и при отсутствии сильного межмолекулярного взаимодействия с тионной группой.

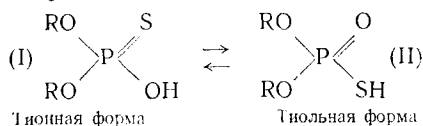
В литературе известно немного спектров соединений, содержащих группу  $\text{P}\text{--}\text{S}\text{--}\text{H}$ . Так, исследованы инфракрасные спектры дифенил- и диэтилдитиофосфиновых кислот 59. В спектрах твердых и расплавлен-

ных соединений, а также их концентрированных растворов наблюдаются полосы 2420 и 2560  $\text{см}^{-1}$ , которые, по аналогии со спектрами меркаптанов, отнесены к валентным колебаниям сульфгидрильной группы. При разбавлении растворов и повышении температуры интенсивность диффузной полосы 2420  $\text{см}^{-1}$  значительно уменьшается. Наличие двух частот и диффузный характер полосы 2420  $\text{см}^{-1}$  авторы объясняют образованием ассоциированных через водородную связь  $\text{SH}\dots\text{S}$  полимерных комплексов  $(\text{R}_2\text{PSSH})_n$ . Дублетность полосы 2420  $\text{см}^{-1}$  в спектрах эфирных растворов дифенилдитиофосфиновой кислоты, по мнению авторов, связано с наличием двух видов ассоциаций  $\text{SH}\dots\text{S}$  и  $\text{SH}\dots\text{O}$  (эфира). В инфракрасных спектрах чистых диалкилтетратиофосфорных кислот<sup>16</sup> наблюдается диффузная полоса валентного колебания  $\text{SH}$  2435  $\text{см}^{-1}$ . В спектрах растворов кислот в четыреххлористом углероде полоса 2435  $\text{см}^{-1}$  пропадает, а наблюдается резкая полоса 2545  $\text{см}^{-1}$ . По мнению авторов, причина заключается в наличии межмолекулярной водородной связи  $\text{SH}\dots\text{S}=\text{P}$ , разрушающейся при разбавлении.

По криоскопическим данным<sup>25</sup>, молекулярный вес диэтилдитиофосфата в бензоле в интервале, дозволённом методом, не зависит от концентрации раствора и совпадает с теоретическим. Это показывает, что молекулы кислоты, если и ассоциированы при более значительных концентрациях, то только за счет слабого взаимодействия, которое легко разрушается молекулами инертного растворителя. Инфракрасный спектр диэтилдитиофосфорной кислоты<sup>18, 25</sup>, также как и спектры других диалкилдитиофосфорных кислот<sup>18</sup>, имеет диффузную дублетную полосу с максимумами 2540 и 2475  $\text{см}^{-1}$ . В спектре раствора кислоты в ацетоне наблюдается полоса с максимумами 2500 и 2425  $\text{см}^{-1}$ . Спектр диэтилдитиофосфата в четыреххлористом углероде в тех же условиях имеет узкие полосы 2590 и 2565  $\text{см}^{-1}$ . Дублетный характер полос в данном случае не может быть связан с межмолекулярной ассоциацией, поскольку кислота мономерна<sup>25</sup>. Возможно, появление двух частот  $\text{S}-\text{H}$  объясняется образованием двух поворотных изомеров, в одном из которых осуществляется водородная связь с атомом кислорода эфирных групп. Это подтверждается тем, что в спектрах тиофосфорных соединений, в молекулах которых отсутствуют атомы кислорода, при разбавлении в инертных растворителях наблюдается лишь одна частота  $\text{S}-\text{H}$ .

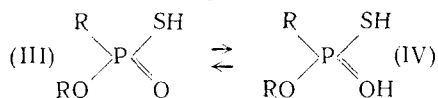
С вопросом идентификации групп  $\text{P}=\text{O}$ ,  $\text{P}=\text{S}$ ,  $\text{O}-\text{H}$  и  $\text{S}-\text{H}$  тесно связан вопрос о строении и таутомерии диалкилтиофосфорных кислот и кислых эфиров алкилтиофосфиновых кислот.

Диалкилтиофосфорные кислоты могут быть представлены двумя таутомерными формами, отличающимися положением атома водорода



Тион-тиольные таутомерные системы относятся к типу быстро превращающихся систем, поэтому выяснение равновесия чисто химическими методами невозможно.

Таутомерия кислых эфиров алкилтиофосфиновых кислот относится к тому же типу тион-тиольной таутомерии:



Кабачник, Курочкин, Мاستрюкова, Иоффе, Попов и Родионова исследовали инфракрасные спектры диэтилтиофосфорной кислоты<sup>25</sup> и

ряда кислых эфиров алкилтиофосфиновых кислот<sup>61</sup>. В спектрах этих соединений отсутствуют полосы  $P=O$  и  $S-H$ -тиольного изомера, а наблюдаются интенсивные диффузные полосы с максимумами в области  $3100-3140\text{ см}^{-1}$ , которые с уверенностью могут быть отнесены к ассоциированным гидроксильным группам. В спектре диэтилтиофосфата<sup>46</sup> имеется также полоса  $618\text{ см}^{-1}$ , а в спектре кислого этилового эфира этилтиофосфиновой кислоты — полоса  $586\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к валентным колебаниям  $P=S$ . Следовательно, спектры устанавливают, что выбор между таутомерными формами может быть сделан в пользу тионной формы (I), (III). Более подробно этот вид тион-тиольной таутомерии был изучен другими методами<sup>62-64</sup>.

Благодаря двойственной реакционной способности солей диалкилтиофосфорных и диалкилтиофосфиновых кислот, нельзя химическим путем, т. е. на основании строения продуктов реакции, сделать определенный вывод о строении самых солей. Гор<sup>3</sup> исследовал инфракрасный спектр кристаллического диэтилтиофосфата калия и сделал заключение об его тионном строении на основании отсутствия какого-либо поглощения в области  $1200-1320\text{ см}^{-1}$ . Кабачник, Мاستрюкова, Родионова и Попов<sup>19, 26</sup> исследовали инфракрасные спектры кристаллического диэтилтиофосфата натрия и его растворов в абсолютном спирте и хлороформе. Спектры оказались аналогичны спектрам калиевой соли.

В спектрах солей имеется поглощение в области  $600-610\text{ см}^{-1}$ , которое связано с присутствием групп  $P=S$ . Таким образом, соли щелочных металлов диалкилтиофосфатов имеют одинаковое строение и, по видимому, тионное.

Инфракрасные спектры твердых натриевых солей кислых эфиров алкилтиофосфиновых кислот<sup>21</sup> и их растворов в абсолютном спирте также не имеют значительного поглощения в области  $1200-1300\text{ см}^{-1}$ , что может свидетельствовать об отсутствии связи  $P=O$ . Кроме того, наличие в спектрах полос  $580\text{ см}^{-1}$  является подтверждением их тионного строения. Вопрос о строении солей монотиоксидов фосфора еще недостаточно изучен.

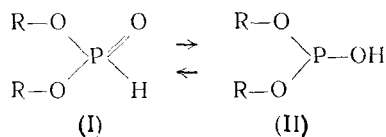
Кабачник и Мастрюкова<sup>65</sup> показали, что алкилирование натриевых и калиевых солей диалкилтиофосфорных кислот бромистым этилом приводит к тиольным производным. Хогберг и Кэссэдей<sup>66</sup> сделали тот же вывод на основании изучения инфракрасных спектров продуктов алкилирования. Тиольное строение имеют и продукты алкилирования натриевых солей кислых эфиров алкилтиофосфиновых кислот<sup>20, 21</sup>. В спектрах этих соединений наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области  $1215-1225\text{ см}^{-1}$ , которые, несомненно, связаны с валентными колебаниями группы  $P=O$ . В спектрах продуктов ацилирования натриевой соли диэтилфосфорной кислоты хлористым ацетилом и хлористым пропионолом<sup>19</sup> отсутствует поглощение в области  $1200-1300\text{ см}^{-1}$ . Это устанавливает их строение как тионных производных, т. е. ацилирование, в отличие от алкилирования, протекает без перенесения реакционного центра.

#### 6. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ГРУППЫ $P-N$

Частота валентного колебания  $P-N$  жидкого фосфористого водорода  $2306\text{ см}^{-1}$ <sup>167</sup>. В спектрах комбинационного рассеяния шести диалкилфосфористых кислот, исследованных Арбузовым, Батуевым и Виноградовой<sup>1</sup>, в этой области наблюдается весьма интенсивная и широкая полоса, середина которой имеет практически одну и ту же частоту около  $2435\text{ см}^{-1}$ . Авторы отнесли полосу  $2435\text{ см}^{-1}$  к валентному колебанию  $P-N$ , а ее несколько диффузный характер объяснили сильным межмолекулярным взаимодействием типа  $P-N\cdots O$ . Мейрик и Томпсон<sup>2</sup> показали, что в инфракрасных спектрах валентному колебанию  $P-N$

соответствует полоса средней интенсивности частоты  $2435\text{ см}^{-1}$ . Даш и Смит<sup>4</sup> исследовали инфракрасные спектры  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})\text{P}(\text{O})\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{P}(\text{O})\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{P}(\text{O})\text{H}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{OH})\text{P}(\text{O})\text{H}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{P}(\text{O})\text{H}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ ,  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$  и нашли частоты  $\text{P—H}$  в области  $2350\text{—}2440\text{ см}^{-1}$ . Это отнесение подтверждено тем, что при замещении водорода в группе  $\text{P—H}$  на дейтерий в спектре кислого эфира фенилфосфинистой кислоты полоса  $2381\text{ см}^{-1}$  пропадает, а появляется новая —  $1750\text{ см}^{-1}$ , относящаяся, несомненно, к валентному колебанию  $\text{P—D}$ . В спектрах комбинационного рассеяния растворов щелочных солей фосфористой кислоты, по данным Симона и Фехера<sup>68</sup>, валентное колебание  $\text{P—H}$  составляет  $2396\text{ см}^{-1}$ . При исследовании изотопного замещения фосфористой кислоты в кислом растворе Симон и Шульце<sup>69</sup> наблюдали в спектрах комбинационного рассеяния уменьшение интенсивности полосы  $\text{P—H}$   $2485\text{ см}^{-1}$  и увеличение интенсивности полосы  $\text{P—D}$   $1744\text{ см}^{-1}$ . Через два месяца интенсивность обеих полос сравнялась. В спектре комбинационного рассеяния  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{H}$ <sup>20</sup> частота валентного колебания  $\text{P—H}$  составляет  $2407\text{ см}^{-1}$ , в инфракрасном спектре  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ <sup>70</sup>  $2420\text{ см}^{-1}$ . Миллер и другие<sup>8</sup> при анализе инфракрасных спектров ряда диалкилфосфинистых кислот отмечают, что частота валентного колебания  $\text{P—H}$  чувствительна к природе заместителей при атоме фосфора и электронному состоянию фосфорильной группы. Авторы сделали неудачную попытку связать  $\text{P—H}$ -частоты с так называемыми «константами смещения», полученными Беллом и другими<sup>6</sup>. В работе Уалла и Вольфа<sup>71</sup> приведены данные по интегральным интенсивностям полос поглощения валентного колебания  $\text{P—H}$  для ряда диалкилфосфитов. На основе близких значений интенсивностей, находящихся в интервале  $0,6\text{—}0,7 \cdot 10^4\text{ моль}^{-1}\text{см}^{-2}$ , сделан вывод об одинаковом характере связи  $\text{P—H}$  в молекулах изученных соединений. При значительном разбавлении частоты  $\text{P—H}$  увеличиваются по сравнению с чистой жидкостью лишь на  $10\text{—}15\text{ см}^{-1}$ . Это говорит о малой способности атома водорода связи  $\text{P—H}$  к образованию водородной связи.

С вопросом идентификации группы  $\text{P—H}$  тесно связан вопрос о строении и таутомерии органических производных фосфористой кислоты. Диалкилфосфористые кислоты могут быть представлены в виде двух таутомерных форм, в одной из которых фосфор является пятивалентным (I), в другой — трехвалентным (II)



В уже упоминавшейся работе Арбузова с сотрудниками<sup>1</sup>, спектры комбинационного рассеяния использовали для установления строения диалкилфосфористых кислот. Обнаруженные авторами в спектрах жидких соединений частоты валентных колебаний  $\text{P—H}$  и  $\text{P=O}$  позволили подтвердить для этих соединений структуру с пятивалентным атомом фосфора. Кроме того, в спектрах дипропил- и дибутилфосфористой кислот были обнаружены узкие слабые полосы  $3150\text{ см}^{-1}$ , отнесенные к валентным колебаниям ассоциированных групп  $\text{OH}$  в молекулах с трехвалентным атомом фосфора. Тем самым авторы сделали вывод о наличии у диалкилфосфитов двух таутомерных форм, причем, равновесие смещено в сторону формы (I).

Позднее Мейрик и Томпсон<sup>2</sup> исследовали спектры комбинационного рассеяния и инфракрасные спектры диметил-, диэтил- и диизопропилфосфористой кислот. В спектрах обнаружены лишь полосы, специфич-

ные для формы (I) и исследованным соединениям приписано строение с пентавалентным атомом фосфора.

Даш<sup>72</sup> исследовал инфракрасные спектры жидких и кристаллических диалкилфосфористых кислот и спектры растворов кислот в диоксане и триэтиламинe. При изменении температуры агрегатного состояния и среды в спектрах диэтил-, дибутил- и диизооктилфосфитов не обнаружено каких-либо полос поглощения, которые могли бы быть связаны с образованием групп OH, что свидетельствовало бы о заметном смещении таутомерного равновесия в сторону формы (II). К этому же выводу пришла Баудлер<sup>73</sup> при исследовании спектров комбинационного рассеяния диалкилфосфитов ( $R=CH_3, C_2H_5, C_3H_7$  и  $C_4H_9$ ).

Таким образом, по результатам спектральных исследований можно считать установленным, что положение таутомерного равновесия диалкилфосфитов в сильной степени смещено в сторону формы с пентавалентным атомом фосфора. Только в работе Арбузова с сотрудниками<sup>1</sup> в спектрах диалкилфосфитов были обнаружены полосы, которые можно связать с колебаниями молекул формы (II). Однако эти данные не были подтверждены более поздними исследованиями.

Интересные результаты, подтверждающие наличие у фосфинитов таутомерного равновесия типа  $(I) \rightleftharpoons (II)$ , были опубликованы недавно в работе Гриффитса и Барга<sup>74</sup>. В инфракрасном спектре дитрифторметилфосфинита не было обнаружено полос поглощения  $P=O$  и  $P-N$ , соответствующих форме молекулы с пентавалентным атомом фосфора. В спектре наблюдалась интенсивная полоса  $3620\text{ см}^{-1}$  свободного валентного колебания гидроксильных групп формы  $(CF_3)_2P-OH$ . Это свидетельствует о том, что при введении в молекулу сильного электроноакцепторного заместителя таутомерное равновесие  $(I) \rightleftharpoons (II)$  смещается в сторону формы с трехвалентным атомом фосфора (II).

Многочисленные химические исследования показывают, что диалкилфосфиты в большинстве случаев не обнаруживают свойств, характерных для соединений трехвалентного фосфора. Химические свойства дифенилфосфита, изученные Кабачником и Поликарповым<sup>70</sup>, напротив, определенно свидетельствуют о наличии формы (II) в заметном количестве в равновесии с формой (I). Исследованный же этими авторами ИК спектр дифенилфосфита говорит в пользу структуры с пентавалентным атомом фосфора. Следует иметь в виду, что отсутствие полос, характеризующих молекулы другой формы, не говорит еще об отсутствии таутомерного равновесия вообще, а свидетельствует лишь, что концентрация этой формы меньше нескольких процентов.

Представляет интерес вопрос о строении солей диалкилфосфористых кислот. Дашем<sup>72</sup> исследованы инфракрасные спектры солей диалкилфосфитов:  $(C_2H_5O)_2PONa$ ,  $(C_2H_5O)_2POAg$ ,  $(C_4H_9O)_2PONa$ ,  $(C_4H_9O)_2POAg$  и  $(C_4H_9O)_2POK$  в кристаллическом состоянии и в растворе циклогексана. Спектры солей разных металлов очень похожи и значительно отличаются от спектров соответствующих диалкилфосфористых кислот. В них отсутствуют полосы поглощения валентного колебания связи  $P=O$ . Это устанавливает строение данных солей как производных

трехвалентного атома фосфора: 
$$\begin{array}{c} R-O \\ \diagup \\ P-OM. \\ \diagdown \\ R-O \end{array}$$
 . В пользу

ковалентного строения солей исследованных Дашем диалкилфосфитов свидетельствует их растворимость (правда, ограниченная, но вполне достаточная для получения инфракрасного спектра) в неполярных растворителях. Вывод, сделанный Дашем в отношении строения солей диалкилфосфитов, нельзя, однако, распространить на соли других производных кислот трехвалентного фосфора. Так, инфракрасный спектр



жили, что колебания P—O пиррофосфатной группы проявляются в области  $700\text{ см}^{-1}$ . Их отнесения также не имеют достаточных оснований, так как получены только из спектров двух соединений. Вызывают сомнения и выводы других авторов<sup>10, 15, 18</sup> в отношении характеристичности колебания пиррофосфатной группы.

Достоверных характеристических частот связи P—C в спектрах алифатических соединений не установлено. Даш и Смит<sup>4</sup> связывают колебания этой группы с поглощением в области  $650\text{—}760\text{ см}^{-1}$ . Однако в этой области поглощают многие фосфорорганические соединения, у которых отсутствует группа P—C. Дашем и Смитом<sup>4</sup> получены также спектры значительного количества фосфорсодержащих ароматических веществ с группой P—C (арил). Во всех случаях были найдены резкие полосы средней интенсивности в интервалах  $1435\text{—}1450$  и  $995\text{—}1005\text{ см}^{-1}$ . Эти полосы были отнесены к связи P—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, но авторы указывают, что с таким же успехом они могут быть обусловлены колебаниями бензольного кольца.

Треххлористый фосфор<sup>77</sup> имеет две полосы поглощения —  $488$  и  $511\text{ см}^{-1}$ , которые соответствуют валентным колебаниям P—Cl. В спектре POCl<sub>3</sub><sup>3, 4, 37</sup> также обнаружены две полосы —  $486$  и  $582\text{ см}^{-1}$ ; в спектре PSCl<sub>3</sub><sup>3, 26, 87</sup> —  $430$  и  $540\text{ см}^{-1}$ , соответствующие симметричным и дважды вырожденным колебаниям P—Cl. Даш и Смит<sup>4</sup> исследовали инфракрасные спектры семи других фосфорорганических соединений с группой P—Cl. В спектрах молекул, содержащих два атома хлора, полосы наблюдались в интервалах частот  $433\text{—}500$  и  $500\text{—}572\text{ см}^{-1}$ . Спектр дифенилхлорфосфината, как и следовало ожидать, имеет в этой области только одну полосу —  $521\text{ см}^{-1}$ . Полосы, соответствующие валентным колебаниям P—Cl, бывают обычно очень интенсивными и в инфракрасных спектрах, и в спектрах комбинационного рассеяния. Указанными авторами были исследованы также инфракрасные спектры шести фторсодержащих фосфорных соединений. Сделано предположительное отнесение валентных колебаний связи P—F в соединениях пятивалентного фосфора к области  $850\text{—}900\text{ см}^{-1}$  и в соединениях трехвалентного фосфора — к  $750\text{—}900\text{ см}^{-1}$ . В двух работах<sup>5, 79</sup> дан анализ инфракрасных спектров PF<sub>3</sub> (полосы  $892\text{ см}$  и  $860\text{ см}^{-1}$  отнесены к симметричным и антисимметричным колебаниям P—F) PF<sub>5</sub> и POF<sub>2</sub>.

Соединения со связями P—Br и P—I спектрально мало изучены. Частоты валентных колебаний P—Br в PBr<sub>3</sub><sup>77</sup> равны  $380$  и  $400\text{ см}^{-1}$ , в POBr<sub>3</sub> —  $340$  и  $488\text{ см}^{-1}$ , в PSBr<sub>3</sub><sup>40, 24</sup> —  $299\text{—}438\text{ см}^{-1}$ . Баудлер<sup>16</sup> получены спектры комбинационного рассеяния (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O)PBr<sub>2</sub> и (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>PBr. Очень интенсивные полосы в области  $370\text{—}410\text{ см}^{-1}$  отнесены к валентному колебанию P—Br.

Расчет нормальных колебаний молекул POCl<sub>3</sub>, POBr<sub>3</sub>, PSCl<sub>3</sub> и PSBr<sub>3</sub><sup>22, 24</sup> подтверждает экспериментальные отнесения частот к связям P—Hal. Величины указанных частот, в основном, определяются силовыми постоянными P—Hal. Определение чувствительности частот к изотопным изменениям масс атомов хлора<sup>24</sup> показывает, что в молекулах POCl<sub>3</sub> и PSCl<sub>3</sub> частоты симметричных колебаний с атомами Cl<sup>40</sup> должны быть меньше на  $\sim 10\text{ см}^{-1}$ , а антисимметричных колебаний на  $\sim 5\text{ см}^{-1}$ , чем с атомами Cl<sup>38</sup>.

В литературе обсуждаются также отнесения частот к другим связям и группам. Так, сделаны попытки найти характеристические частоты для валентных колебаний P—S<sup>18</sup>, P—S—P<sup>18</sup>, P—N<sup>11, 13</sup>, деформационных колебаний H—P=O, O—P—O и др.<sup>16, 73</sup>. Полученные авторами данные в отношении этих групп мало надежны и пока не могут быть использованы.

Таким образом, к настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по колебательным спектрам фосфорорганических соединений. На его основе дано отнесение многих частот колебательных





[illegible]

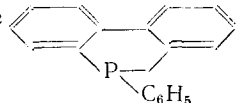
$[(CH_3)_2N]_2PCCl$ : ИКС<sup>15</sup>;  $[(CH_3)_2N]_3PO$ ,  $[(C_2H_5)_2N]_3PO$ : ИКС<sup>87</sup>;  $(C_2H_5O)_3PNC_6H_5$ ,  $(C_2H_5O)_3PNC(O)CH_3$ : ИКС<sup>55</sup>;  $(C_2H_5O)_2O(OH)NP(O)(OC_2H_5)_2$ ,  $(C_2H_5O)_2P(OD)NP(O)(OC_2H_5)_2$ ,  $(C_2H_5O)_2P(OH)NSO_2CH_3$ ,  $(C_2H_5O)_2P(OD)NSO_2CH_3$ : ИКС<sup>97</sup>;  $(C_3H_7O)_3PNC_6H_5$ ,  $(i-C_3H_7O)_3PNC_6H_5$ ,  $(C_4H_9O)_3PNC_6H_5$ ,  $(C_2H_5O)_2C_6H_5NHPNC_6H_5$ ,  $(C_3H_7O)_2C_6H_5NHPNC_6H_5$ : ИКС<sup>5</sup>;  $P_3N_3Cl_6$ : ИКС<sup>4,51,54</sup>, СКР<sup>51</sup>;  $P_3N_3Cl_4[N(CH_3)_2]_2$ ,  $P_3N_3Cl_4[N(C_2H_5)_2]_2$ ,  $P_3N_3Cl_4[NHCH_3]_2$ ,  $P_3N_3Cl_4(C_6H_5)_2$ ,  $P_5H_3Cl_3[N(C_2H_5)_2]_3$ ,  $P_3N_3Cl_2[N(CH_3)_2]_4$ ,  $P_3N_3[N(CH_3)_2]_6$ ,  $P_3N_3(N_2H_5)_6$ ,  $P_3N_3Br_6$ : ИКС<sup>54</sup>;  $P_3N_3(OC_2H_5)_6$ : ИКС<sup>4,54</sup>,  $P_3N_3(OC_2H_5)_6$ ,  $P_3N_3(OC_3H_7)_6$ ;  $P_3N_3(Oi-C_3H_7)_6$ ,  $P_3N_3(OC_8H_{17})_6$ , ИКС<sup>4</sup>;  $P_5N_3(CH_3)_6$ : ИКС<sup>99</sup>;  $P_4N_4Cl_8$ : ИКС<sup>4,51,54</sup>, СКР<sup>51</sup>;  $P_4N_4Br_8$ ,  $P_4N_4Cl_4(C_6H_5)_4$ ,  $P_4N_4(OC_2H_5)_8$ ,  $P_4N_4[N(CH_3)_2]_8$ : ИКС<sup>54</sup>;  $P_4N_4(CH_3)_8$ : ИКС<sup>99</sup>;  $(PNC_2H_5)_x$ ,  $[PN(OC_2H_5)_2]_x$ : ИКС<sup>4</sup>;  $[(CH_3)_3SiO]_3PO$ : СКР<sup>100</sup>;  $[(CH_3)_2NCH_2CH_2O](C_2H_5O)_2PO$ ,  $[(CH_3)_2NCH_2CH_2S](C_2H_5O)_2PO$ ,  $[(CH_3)_2NCH_2CH_2S](i-C_3H_7O)PO$ ,  $[(CH_3)_2NCH_2CH_2O](C_2H_5O)_2PS$ : ИКС<sup>50</sup>;  $[HSi(C_2H_5)_2O]P(O)(OC_2H_5)_2$ ,  $[HSi(C_2H_5)_2O]_2(C_2H_5O)PO$ ,  $(C_2H_5)_3SiOSi(C_2H_5)_2O[(C_2H_5O)_2PO]$ ,  $[(C_2H_5)_3SiOSi(C_2H_5)_2O]_2(C_2H_5O)PO$ ,  $[(C_2H_5)_3SiO](C_2H_5)_2SiO P(O)(OC_2H_5)_2$ ,  $[(C_2H_5)_3SiO]_3SiOP(O)(OC_2H_5)_2$ ,  $(C_2H_5O)_2P(O)OSi[OSi(C_2H_5)_3]_2$ : ИКС<sup>101</sup>.

*Соединения, содержащие связь углерод—фосфор*

$(CH_3O)_2P(O)CH_3$ : ИКС<sup>2</sup>;  $(CH_3O)_2P(O)C(O)CCl_3$ : ИКС<sup>85</sup>;  $(CH_3O)_2P(O)C(OH)NCCl_3$ : ИКС<sup>83</sup>;  $(CH_3O)_2P(O)CHCCl_2OP(O)(CCH_3)_2$ : ИКС<sup>85</sup>;  $(C_2H_5O)_2P(O)CH_3$ : ИКС<sup>2</sup>;  $(C_2H_5O)_2P(O)C_2H_5$ : ИКС<sup>2,10</sup>, СКР<sup>26</sup>;  $(C_2H_5O)_2P(O)C_4H_9$ : ИКС<sup>10</sup>;  $[(C_2H_5O)_2P(O)CF_3]$ : ИКС<sup>8</sup>;  $(C_2H_5O)_2P(O)CCl_3$ ,  $(C_2H_5O)_2P(O)C_6H_5$ ;  $(C_2H_5O)_2P(O)C_6H_4-p-Cl$ : ИКС<sup>4</sup>;  $(C_2H_5O)_2P(O)C(O)CH_3$ : ИКС<sup>57</sup>, СКР<sup>16</sup>;  $(C_2H_5O)_2P(O)CH_2C(O)CH_3$ : ИКС<sup>102</sup>;  $(C_2H_5O)_2P(O)CH(CCH_3)_2$ : ИКС<sup>57</sup>;  $(C_2H_5O)_2P(O)C(O)(CH_2)_{12}CH_3$ : ИКС<sup>103</sup>;  $(C_2H_5O)_2P(O)C(O)C_6H_5$ : ИКС<sup>57</sup>;  $(C_2H_5O)_2P(O)CH_2C(O)C_2H_5$ ,  $(C_2H_5O)_2P(O)CH(C_2H_5)C(O)CH_3$ : ИКС<sup>102</sup>;  $(C_2H_5O)_2P(O)C(OH)(CH_2)_4CH_2$ ,  $(C_2H_5O)_2P(O)CH(OH)C_6H_5$ ,  
 $(C_2H_5O)_2P(O)CH(OH)C_6H_4-p-NO_2$ ,  $(C_2H_5O)_2P(O)CH(OH)C_6H_4-3-NO_2$ ,  
 $(C_2H_5O)_2P(O)CH(OH)C_6H_4-4-NO_2$ ,  $(C_2H_5O)_2P(O)CH(OH)C_6H_4-2-Cl$ : ИКС<sup>8</sup>;  
 $(C_3H_7O)_2P(O)CH_3$ : ИКС<sup>2</sup>;  $(i-C_3H_7O)_2P(O)CH_3$ : ИКС<sup>80</sup>, СКР<sup>80</sup>;  $(i-C_3H_7O)_2P(O)C_2H_5$ : ИКС<sup>2</sup>;  $(C_4H_9O)_2P(O)CH_3$ ,  $(C_4H_9O)_2P(O)C_2H_5$ : ИКС<sup>18</sup>;  $(C_4H_9O)_2P(O)C_4H_9$ : ИКС<sup>4</sup>;  
 $(p-NO_2C_6H_4O)_2P(O)C_2H_5$ : ИКС<sup>57</sup>;  $(C_2H_5O)CH_3OP(O)CH_3(OC_2H_5)_2$ ,  
 $(C_2H_5O)C_2H_5P(O)OP(O)C_2H_5(OC_2H_5)_2$ ,  $(i-C_3H_7O)CH_3P(O)OP(O)CH_3(Oi-C_3H_7)_2$ ,  
 $(i-C_3H_7O)C_2H_5P(O)OP(O)C_2H_5(Oi-C_3H_7)_2$ ,  $(vt-C_4H_9O)CH_3P(O)OP(O)CH_3(Ovt-C_4H_9)_2$ ,  
 $(vt-C_4H_9O)C_2H_5P(O)OP(O)C_2H_5(Ovt-C_4H_9)_2$ : ИКС<sup>15</sup>;  $CH_3OCH=C(POCl_2)CCl=CH_2$ ,  
 $C_2H_5CCH=C(POCl_2)CCl=CH_2$ ,  $C_6H_7CCH=C(POCl_2)CCl=CH_2$ ,  $C_4H_5CCH=C(POCl_2)CCl=CH_2$ : ИКС<sup>104</sup>;  $(CH_3O)_2P(O)C\equiv CH$ ,  $(C_2H_5O)_2P(O)C\equiv CH$ ,  $(i-C_3H_7O)_2P(O)C\equiv CH$ : ИКС<sup>132</sup>;  $(C_2H_5O)_2P(O)CCH_3(OC_2H_5)_2C(O)CH_3$ ,  $(C_2H_5O)_2P(O)CC_2H_5(OC_2H_5)_2C(O)C_2H_5$ ,  
 $(C_2H_5O)_2P(O)CC_3H_7(OC_2H_5)_2C(O)C_3H_7$ ,  $(C_2H_5O)_2P(O)CC_4H_9(OC_2H_5)_2C(O)C_4H_9$ : СКР<sup>105</sup>;  
 $(C_2H_5O)C_2H_5P(O)SCH_3$ : ИКС<sup>20</sup>;  $(C_2H_5O)CH_2P(O)SC_2H_5$ : ИКС<sup>20,21,26</sup>;  
 $(C_2H_5O)C_2H_5P(O)SC_2H_5$ : ИКС<sup>20,21,26</sup>, СКР<sup>26</sup>;  $(C_2H_5O)C_3H_7P(O)SC_2H_5$ ,  
 $(C_2H_5O)C_4H_9P(O)SC_2H_5$ ,  $(C_2H_5O)CH_3P(O)SCH_2OCH_3$ : ИКС<sup>21</sup>;  
 $(C_4H_9O)C_2H_5P(O)SC_4H_9$ : ИКС<sup>20</sup>;  $[(CH_3)_3SiO]_2P(O)C_4H_9$ : ИКС<sup>83</sup>;  $CH_3POCl_2$ : ИКС<sup>18,38</sup>;  
 $C_2H_5POCl_2$ : ИКС<sup>11,18,26</sup>, СКР<sup>26</sup>; цикло- $C_6H_{11}FCCl_2$ : ИКС<sup>10</sup>;  $(C_4H_9O)_2C_4H_9P(O)NHC_6H_5$ : ИКС<sup>55</sup>;  $(C_2H_5O)PO(CH_3)_2$ : ИКС<sup>57</sup>;  $(\langle S \rangle O)CH_3POCl$ : ИКС<sup>18</sup>;  $C_6H_5POCl_2$ : ИКС<sup>4</sup>;  
 $CH_3PO(OH)_2$ : СКР<sup>106</sup>;  $C_4H_9PO(OH)_2$ : ИКС<sup>4</sup>;  $C_6H_5PO(OH)_2$ : ИКС<sup>4,11</sup>;  $C_6H_5PO(OD)_2$ ,  
 $p-ClC_6H_4PO(OH)_2$ : ИКС<sup>4</sup>;  $(C_6H_5CH_2)NH_2PO(OH)_2$ : ИКС<sup>11</sup>;  $CH_3PO_3Na_2$ : СКР<sup>106</sup>;  
 $(C_6H_5O)NH_2C_6H_4PO_2Ag$ : ИКС<sup>11</sup>;  $(\langle S \rangle O)CH_3PO_2Na$ : ИКС<sup>18</sup>;  $CF_3PO(OH)(ONa)$ ,  
 $CF_3PO_3Na_2$ : ИКС<sup>75</sup>;  $CH_3PO_3Na_2 \cdot 6H_2O$ : ИКС<sup>107</sup>;  $CH_2F_2O_2K_2$ : ИКС<sup>106</sup>;  $CH_3PO_3Ag$ ,  
 $CH_3PO_3Mg$ ,  $CH_3PO_3Ba$ ,  $CH_3PO_3Ca \cdot 2H_2O$ ,  $CH_3PO_3Sr \cdot 2H_2O$ ,  $CH_3PO_3Pb$ : ИКС<sup>107</sup>;  
 $C_4H_9PO_2(OH) \cdot NH_3C_6H_5$ : ИКС<sup>83</sup>;  $(CH_3)_2PO(OH)$ : ИКС<sup>57,106</sup>;  $(C_6H_5)_2PO(OH)$ ,  
 $(C_6H_5CH_2)_2PO(OH)$ ,  $(2,4,6-Cl_3C_6H_2)_2PO(OH)$ ,  $(p-C_6H_4)_2C_2H_5PO(OH)$ ,  
 $(p-NO_2-C_6H_4)_2PO(OH)$ ,  $(o-CH_3O-C_6H_4)_2PO(OH)$ : ИКС<sup>10</sup>;  $(CH_3)_2PO_2Li$ : ИКС<sup>107</sup>;  
 $(CH_3)_2PO_2Na$ : ИКС<sup>106,107</sup>;  $(CH_3)_2PO_2K$ : ИКС<sup>106</sup>;  $(CH_3)_2FO_2K \cdot xH_2O$ ,  $[(CH_3)_2PO_2]Ca \cdot xH_2O$ .

[illegible]

$C_6H_5OFCl_2$ ,  $C_6H_5OFBr_2$ : СКР<sup>116</sup>;  $(CH_3S)_3P$ : ИКС<sup>86</sup>;  $C_2H_5FCl_2$ : ИКС<sup>4</sup>;  $CH_3FH_2$ ,  $SiH_3PH_2$ : ИКС<sup>113</sup>;  $(CH_3)_2PH$ : ИКС<sup>114</sup>, СКР<sup>114</sup>;  $(C_2H_5)_2FH$ : СКР<sup>115</sup>;  $(CF_3S)_2FH$ : ИКС<sup>116</sup>;  $(CH_3)_3P$ : ИКС<sup>117, 119</sup>, СКР<sup>118, 119</sup>;  $(C_2H_5)_2P$ : ИКС<sup>46, 120, 121</sup>, СКР<sup>115</sup>;  $(CH_2=CH)_3P$ : ИКС<sup>120, 121</sup>;  $(C_2H_5)_2C_6H_5P$ : ИКС<sup>4</sup>;  $(C_6H_5)_2P$ : ИКС<sup>4, 82, 109, 122</sup>



: ИКС<sup>4</sup>;  $(C_6H_5)_2P$ : ИКС<sup>4, 82, 109, 122</sup>;  $(C_6H_5)_2P$ : ИКС<sup>122</sup>;  $P(CN)_3$ : ИКС<sup>123, 124</sup>;  $(CF_3)_2POP(CF_3)_2$ : ИКС<sup>74</sup>;  $(CF_3S)_3P$ : ИКС<sup>116</sup>;  $(CH_3O)_2PHO$ : ИКС<sup>2, 9, 18</sup>, СКР<sup>1, 2, 16</sup>;  $(C_2H_5O)_2PHO$ : ИКС<sup>2, 3, 4, 8, 18, 72</sup>, СКР<sup>1, 2, 16</sup>;  $(C_3H_7O)_2PHO$ : ИКС<sup>18</sup>, СКР<sup>1, 16</sup>;  $(i-C_3H_7O)_2PHO$ : ИКС<sup>18, 80</sup>, СКР<sup>1, 80</sup>;  $(C_4H_9O)_2PHO$ : ИКС<sup>4, 18, 72</sup>, СКР<sup>1, 16</sup>;  $(i-C_4H_9O)_2PHO$ : СКР<sup>1</sup>;  $(C_6H_5CH_2)_2PHO$ : ИКС<sup>10, 11</sup>;  $[(CH_3)_3CCH(CH_3)O]_2PHO$ : ИКС<sup>11</sup>;  $[(CH_3)_3CCH_2CH(CH_3)O]_2PHO$ : ИКС<sup>10</sup>;  $(C_4H_7)_2PHO$ : ИКС<sup>8</sup>;  $(CH_3O)_2C_6H_5PHO$ : ИКС<sup>90</sup>;  $(C_{10}H_7)(HO)PHO$ : ИКС<sup>4</sup>;  $(C_{11}H_{37})(HO)PHO$ : ИКС<sup>8</sup>;  $(C_6H_5)(C_6H_5)PHO$ ,  $(C_6H_5)(C_6H_5)PHO$ : ИКС<sup>4</sup>;  $(C_6H_5)_2PHO$ : ИКС<sup>4</sup>;  $(p-CH_3C_6H_4)(HO)PHO$ ,  $(p-C_2H_5-C_6H_4)(HO)PHO$ : ИКС<sup>4</sup>;  $(CF_3)_2PON$ : ИКС<sup>74</sup>;  $(C_2H_5O)_2PONa$ ,  $(C_4H_9O)_2PONa$ ,  $(C_4H_9O)_2FONa$ ,  $(C_2H_5O)_2POAg$ ,  $(C_4H_9O)_2POAg$ : ИКС<sup>72</sup>;  $(CF_3)HP(O)ONa$ : ИКС<sup>75</sup>;  $(C_6H_5)_2PHFCl_4$ ,  $[(C_6H_5)_2P]_2HgCl_4$ : ИКС<sup>100</sup>;  $(CH_3O)_2PHS$ : ИКС<sup>18</sup>;  $(C_2H_5O)_2PHS$ : ИКС<sup>18</sup>, СКР<sup>26</sup>;  $(C_2H_5)_2NPF_2$ : ИКС<sup>4</sup>;  $(CH_3)_2NPF_2$ : ИКС<sup>15</sup>;  $(C_2H_5O)_2FN(CH_2)_2$ : ИКС<sup>94</sup>;  $[(CH_3)_3SiO]_2P(O)H$ ,  $[(C_6H_5)_2SiO]_2P(O)H$ ,  $[(CH_3)_3SiO]_2P(O)H$ : СКР<sup>100</sup>.

#### Неорганические соединения фосфора

$PH_3$ : ИКС<sup>125</sup>;  $PF_3$ : ИКС<sup>5, 79</sup>;  $PF_5$ : ИКС<sup>5</sup>;  $PCl_5$ : ИКС<sup>126</sup>, СКР<sup>126</sup>;  $POF_3$ : ИКС<sup>5</sup>;  $POCl_3$ : ИКС<sup>3, 4, 9, 33, 92</sup>, СКР<sup>35, 92</sup>;  $POCl_3(+StCl_5)$ : СКР<sup>58</sup>;  $(POCl_3)_2TiCl_4$ ,  $POCl_3 \cdot TiCl_4$ ,  $(POCl_3)_2SnCl_4$ : ИКС<sup>33</sup>;  $Cl_2PFO$ ,  $Cl_2POOH$ ,  $Cl_2POOD$ : СКР<sup>58</sup>;  $POBr_3$ : ИКС<sup>4, 33</sup>, СКР<sup>40-42</sup>;  $PSCl_3$ : ИКС<sup>3, 78</sup>, СКР<sup>26</sup>;  $FCl_2PS$ : ИКС<sup>4</sup>;  $(POBr_3)_2TiBr_4$ ,  $(POBr_3)_2FeBr_2$ : ИКС<sup>33</sup>;  $(NH_3)_2PO$ ,  $(NH_3)_2PS$ ;  $(NH_3)_2ClPO$ : ИКС<sup>11</sup>;  $(NH_4)_2HPO_4$ : СКР<sup>127</sup>;  $(NH_4)_2PO_3F \cdot H_2O$ ,  $Li_2PO_3F \cdot 3H_2O$ ,  $Na_2PO_3F$ ,  $K_2PO_3F$ ,  $CaPO_3F \cdot xH_2O$ ,  $SrPO_3F \cdot xH_2O$ ,  $BaPO_3F$ ,  $PbPO_3F$ : ИКС<sup>107</sup>;  $H_4P_2O_7$ ,  $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ ,  $Na_2HP_2O_7 \cdot H_2O$ ,  $Na_2H_2P_2O_7$ ,  $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ ,  $Na_2HP_2O_7 \cdot 9H_2O$ ,  $Na_2HP_2O_7$ ,  $Na_2H_2P_2O_7$ ,  $NaH_2P_2O_7$ : ИКС<sup>128</sup>;  $P_2H_4$ : СКР<sup>129</sup>;  $P_2O_3Cl_4$ : СКР<sup>130</sup>;  $P_4O_4Cl_{10}$ : ИКС<sup>92</sup>, СКР<sup>92</sup>;  $H_3PO_3$ ,  $KH_2PO_3$ ,  $K_2HPO_3$ : СКР<sup>106</sup>;  $P_2O_5$ ,  $(P_2O_5)_2$ ,  $P_2S_5$ : ИКС<sup>3</sup>;  $K_2HPO_4$ ,  $Zn_3(PO_4)_2$ ,  $Ag_3PO_4$ ,  $Tl_3PO_4$ ,  $Na_2PO_3F$ ,  $K_2PO_3F$ ,  $Ag_2PO_3F$ ,  $Na_2H_2P_2O_7$ ,  $K_2H_2P_2O_7$ ,  $K_2D_2P_2O_7$ ,  $K_4P_2O_7 \cdot xH_2O$ ,  $Ag_4P_2O_7$ ,  $Tl_4P_2O_7$ ,  $Zn_2NaP_3O_{10}$ ,  $Ag_3P_3O_{10}$ ,  $Ag_3P_3O_9$ ,  $Tl_3P_3O_9$ ,  $Ag_4P_4O_{12}$ ,  $Na_3PO_3NH_2$ ,  $ZnPO_3NH_2$ ,  $Ag_2FO_3NH_2$ ,  $Tl_2PO_3NH_2$ ,  $Zn[PO_2(NH_2)_2]_2$ ,  $Na_4P_2O_6NH$ ,  $K_2H_2P_2O_6NH$ ,  $K_2D_2P_2O_6NH$ ,  $K_4P_2O_6NH$ ,  $Zn_2P_2O_6NH$ ,  $Ag_4P_2O_6NH$ ,  $Ag_4P_2O_6Nag$ ,  $Tl_4P_2O_6NH$ ,  $Na_3P_3O_6(NH)_2$ ,  $Zn_2NaP_3O_6(NH)_2$ ,  $Tl_3P_3O_6(NH)_2$ ,  $K_3P_3O_7(NH)_2$ ,  $Ag_3P_3O_7(NH)_2$ ,  $Tl_3P_3O_7(NH)_2$ ,  $Tl_3P_3O_7(NH)_2TiOH$ ,  $H_3(PO_3NH)_3$ ,  $NaH_2(PO_3NH)_3 \cdot 2H_2O$ ,  $Na_3(PO_3NH)_3 \cdot 4H_2O$ ,  $K_3(PO_2NH)_3$ ,  $K_3(PO_2ND)_3$ ,  $Ag_3(PO_3NH)_3$ ,  $Tl_3(PO_3NH)_3$ ,  $Tl_3(PO_2NH)_3TiOH$ ,  $(NH_4)_2H_2(PO_2NH)_4$ ,  $(NH_4)(PO_2NH)_4 \cdot 4H_2O$ ,  $Na_2H_2(PO_2NH)_4$ ,  $Na_4(PO_2NH)_4 \cdot 3H_2O$ ,  $K_4(PO_2NH)_4$ ,  $Ag(PO_2NH)_4$ ,  $Tl_4(PO_2NH)_4$ ,  $P(O)(NH_2)_3$ ,  $P(S)(NH_2)_3$ : ИКС<sup>131</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Арбузов, М. И. Батуев, В. С. Виноградова, ДАН, **54**, 603 (1946).
2. C. J. Meyrick, H. W. Thompson, J. Chem. Soc., **1950**, 226.
3. R. C. Gore, Discuss. Faraday Soc., **9**, 138 (1950).
4. L. W. Daasch, D. C. Smith, Analyt. Chem., **23**, 853 (1951).
5. H. S. Gutowsky, A. D. Liehrt, J. Chem. Phys., **20**, 1652 (1952).
6. J. V. Bell, J. Heisler, H. Tappenberg, J. Goldenson, J. Am. Chem. Soc., **76**, 5186 (1954).
7. F. A. Cotton, R. D. Barnes, E. Bannister, J. Chem. Soc., **1960**, 2199.
8. C. D. Miller, R. C. Miller, W. R. Jr., J. Am. Chem. Soc., **80**, 1562 (1958).
9. L. J. Bellamy, C. P. Conduit, R. J. Pace, R. L. Williams, Trans. Faraday Soc., **55**, 1677 (1959).
10. I. J. Bellamy, L. Beecher, J. Chem. Soc., **1952**, 476.
11. I. J. Bellamy, L. Beecher, Там же, **1952**, 1701.
12. I. J. Bellamy, L. Beecher, Там же, **1953**, 729.

13. B. Holmsiedt, L. Larsson, *Acta Chem. Scand.*, **5**, 1179 (1951).
14. E. D. Bergmann, U. Z. Littauer, S. Pinchas, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 847.
15. R. B. Harvey, J. E. Mayhoo, *Canad. J. Chem.*, **33**, 1554 (1955).
16. M. Baudler, *Ztschr. Elektrochem.*, **59**, 173 (1955).
17. F. S. Mortimer, *Spectrochim. Acta*, **9**, 270 (1957).
18. R. A. McIvor, G. A. Grant, C. E. Hubly, *Canad. J. Chem.*, **34**, 1611 (1956).
19. М. И. Кабачник, Т. А. Мاستрюкова, Н. П. Родионова, Е. М. Попов, *ЖОХ*, **26**, 120 (1956).
20. М. И. Кабачник, Н. И. Курочкин, Т. А. Мастрюкова, С. Т. Иоффе, Е. М. Попов, Н. П. Родионова, *ДАН*, **104**, 861 (1955).
21. М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, Н. И. Курочкин, Н. П. Родионова, Е. М. Попов, *ЖОХ*, **26**, 2228 (1956).
22. Л. С. Маянц, Е. М. Попов, М. И. Кабачник, *Опт. и спектр.*, **6**, 589 (1959).
23. Л. С. Маянц, Е. М. Попов, М. И. Кабачник, *Там же*, **7**, 170 (1959).
24. Л. С. Маянц, *Труды ФИАН СССР*, **5**, 63 (1950).
25. Е. М. Попов, *Диссертация*, Москва, 1958.
26. Е. М. Попов, Т. А. Мастрюкова, Н. П. Родионова, М. И. Кабачник, *ЖОХ*, **29**, 1998 (1959).
27. A. Henglein, G. Schrader, R. Mühlman, *Ztschr. anal. Chem.*, **141**, 276 (1954).
28. T. W. Gibling, *J. Chem. Soc.*, **1944**, 380.
29. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, *Уч. зап. Казанского Ун-та им. В. И. Ульянова-Ленина*, **110**, 5 (1950).
30. D. F. Peppard, J. R. Ferraro, G. W. Mason, *J. Inorg. nucl. Chem.*, **7**, 231 (1958).
31. D. F. Peppard, J. R. Ferraro, G. W. Mason, *Там же*, **4**, 371 (1957).
32. G. Kosolapoff, R. McCullough, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 152 (1952).
33. J. C. Sheldon, S. Y. Tyree, *Там же*, **80**, 4775 (1958).
34. M. Holmann, S. Pinchas, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3264.
35. P. Kinell, J. Lindqvist, M. Zackrisson, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 190 (1959).
36. J. Cabannes, A. Rousset, *Ann. de Phys.*, **19**, 229 (1933).
37. Л. Беллами, *Ифракрасные спектры молекул*, Москва, 1957.
38. R. A. McIvor, C. E. Hubley, *Canad. J. Chem.*, **37**, 869 (1959).
39. A. Simon, G. Schulze, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **242**, 313 (1939).
40. M. Delwaull, F. Fracois, *C. r.*, **220**, 817 (1945).
41. M. Delwaull, F. Fracois, *C. r.*, **222**, 139 (1946).
42. M. Delwaull, F. Fracois, *C. r.*, **224**, 1422 (1947).
43. H. Thaitte, *Nature*, **138**, 468 (1936).
44. A. Simon, G. Schulze, *Naturwiss.*, **25**, 669 (1937).
45. J. Michalski, E. Rurarz, R. Mierzecki, *Rocz. Chem.*, **30**, 651 (1956).
46. F. N. Hooge, P. J. Christen, *Rec. trav. Chim., Pays-Bas*, **77**, 911 (1958).
47. П. С. Пишемук, *ЖРХО*, **44**, 1406 (1912).
48. W. G. Emmet, H. O. Jones, *J. Chem. Soc.*, **99**, 713 (1911).
49. Е. М. Попов, Н. Е. Меденикова, *ЖОХ*, (в печати).
50. L. E. Tammelin, *Acta Chem. Scand.*, **11**, 1738 (1957).
51. L. W. Daasch, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3404 (1954).
52. R. G. Rice, L. W. Daasch, J. R. Holden, E. J. Kohn, *J. Inorg. nucl. Chem.*, **5**, 190 (1958).
53. R. J. A. Otto, L. F. Andrieth, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3575 (1958).
54. R. A. Shaw, *Chem. and Ind.*, **2**, 54 (1959).
55. М. И. Кабачник, В. А. Гиляров, Е. Н. Цветков, *Изв. АН СССР, ОХН*, **12**, 2135 (1959).
- 55a. L. Horner, H. Oldiger, *Lieb. Ann.*, **627**, 142 (1959).
56. М. И. Кабачник, В. А. Гиляров, Е. М. Попов, *Изв. АН СССР, ОХН* (в печати).
57. J. A. A. Ketelaar, H. R. Gersmann, *Rec. trav. Chim. Pays-Bas*, **78**, 190 (1959).
58. J. Goubeau, P. Schulz, *Ztschr. physik. Chem. Neue Folge*, **14**, 49 (1958).
59. G. Allen, R. O. Colclough, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 3913.
60. D. Alford, A. Menefee, C. B. Scott, *Chem. and Ind.*, **16**, 514 (1959).
61. М. И. Кабачник, Н. И. Курочкин, Т. А. Мастрюкова, С. Т. Иоффе, Е. М. Попов, Н. П. Родионова, *ДАН*, **104**, 861 (1955).
62. М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе, Т. А. Мастрюкова, **25**, 684 (1955).
63. М. И. Кабачник, *ДАН*, **83**, 407 (1952).
64. М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, А. Э. Шипов, Т. А. Мелентьева, *ДАН*, **124**, 1061 (1959).
65. М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, *ЖОХ*, **25**, 1924 (1955).
66. E. J. Hoegberg, J. T. Cassaday, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 557 (1951).
67. H. Jost, B. Anderson, *J. Chem. Phys.*, **2**, 624 (1934).
68. A. Simon, F. Feher, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **230**, 289 (1937).
69. A. Simon, W. Schulze, *Там же*, **296**, 287 (1958).
70. М. И. Кабачник, Ю. М. Поликарпов, *ДАН*, **115**, 512 (1957).
71. D. Houalla, R. Wolf, *Bull. Soc. chim. France*, **1**, 129 (1960).
72. L. W. Daasch, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5301 (1958).

73. M. Baudler, *Naturforsch.*, **9b**, 447 (1954).  
74. J. E. Griffiths, A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1507 (1960).  
75. F. W. Bennett, H. J. Emeleus, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 3598.  
76. M. Tsuboi, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1351 (1957).  
77. Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, Москва, 1949.  
78. G. Cilento, D. A. Ramsay, R. N. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2753 (1949).  
79. M. K. Wilson, S. R. Polo, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1717 (1952).  
80. J. W. Maarsen, M. C. Smit, J. Matze, *Rec. trav. Chim., Pays-Bas*, **76**, 717 (1957).  
81. R. M. Adams, *Appl. Spectr.*, **7**, 186 (1953).  
82. A. L. Geddes, *J. Phys. Chem.*, **58**, 1063 (1954).  
83. W. Lorenz, A. Henglein, G. Schrader, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2554 (1955).  
84. M. S. Kharasch, J. S. Bengelsdorf, *J. Org. Chem.*, **21**, 511 (1956).  
85. Л. З. Соборовский, Ю. Г. Гололобов, В. В. Федотова, *ЖОХ*, **30**, 2586 (1960).  
86. E. F. Williams, *Ind. and Eng. Chem.*, **43**, 950 (1951).  
87. M. W. Hanson, J. B. Bouck, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5631 (1957).  
88. J. W. Maarsen, M. C. Smit, *Rec. trav. chim., Pays-Bas*, **76**, 724 (1957).  
89. T. D. Smith, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 150 (1959).  
90. M. Baudler, *Naturwiss.*, **43**, 124 (1956).  
91. M. Baudler, *Naturforsch.*, **8b**, 326 (1953).  
92. M. Baudler, B. Klement, C. Rotes, *Ber.*, **93**, 149 (1960).  
93. W. Keeber, H. W. Post, *J. Org. Chem.*, **21**, 511 (1956).  
94. Р. Р. Шагидулин, Изв. АН СССР, Сер. физ., **22**, 1079 (1958).  
95. A. Menefee, D. Alford, C. B. Scott, *J. Chem. Phys.*, **25**, 370 (1956).  
96. A. Menefee, D. Alford, C. B. Scott, *J. Org. Chem.*, **22**, 794 (1957).  
97. H. Gerding, J. W. Maarsen, D. H. Zipp, *Rec. trav. Chim. Pays-Bas*, **77**, 361 (1958).  
98. Si-Oh-Li, R. E. Eakin, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3520 (1955).  
99. H. T. Searle, *Proc. Chem. Soc.*, **7**, 8 (1959).  
100. М. Г. Воронков, В. А. Колесова, В. Н. Згонник, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 1363.  
101. F. Feher, K. Lippert, *Ber.*, **92**, 2998 (1959).  
102. Б. А. Арбузов, М. Е. Мавсесян, Изв. АН СССР, ОХН, **2**, 267 (1959).  
103. B. Ackerman, T. A. Jordan, C. E. Eddy, D. Swern, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4446 (1956).  
104. М. Ф. Шостаковский, И. И. Гусейнов, Л. И. Шмонина, Г. С. Васильев, Б. В. Лопатин, *ЖОХ*, **30**, 2836 (1960).  
105. В. А. Кухтин, К. М. Орехов, *ЖОХ*, **30**, 1208 (1960).  
106. A. Simon, W. Schulze, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **296**, 287 (1958).  
107. D. E. C. Corbridge, E. J. Lowe, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 4555.  
108. L. W. Daasch, D. C. Smith, *J. Chem. Phys.*, **19**, 23 (1951).  
109. J. C. Sheldon, S. Y. Tyree, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2117 (1958).  
110. F. Ramirez, S. Dershowitz, Там же, **78**, 5616 (1956).  
111. P. J. Christen, L. M. VanDerLinde, F. N. Hooge, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **78**, 161 (1959).  
112. J. V. Bell, J. Heisler, H. Tannenbaum, J. Goldenson, *Analyt. Chem.*, **25**, 1720 (1953).  
113. H. R. Linton, E. R. Huxon, *Spectrochim. Acta*, **2**, 146 (1959).  
114. H. C. Beachell, B. Katlafsky, *J. Chem. Phys.*, **27**, 183 (1957).  
115. M. Baudler, H. Gundlach, *Naturwiss.*, **42**, 152 (1955).  
116. S. N. Nabi, N. Sheppard, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3439.  
117. M. Halmann, *Spectrochim. Acta*, **16**, 407 (1960).  
118. E. J. Rosenbaum, D. J. Ruben, C. R. Sandberg, *J. Chem. Soc.*, **8**, 366 (1940).  
119. F. J. Wagstaffe, H. W. Thompson, *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 41 (1944).  
120. H. D. Kaesz, F. G. A. Stone, *Spectr. Acta*, **5**, 360 (1959).  
121. H. D. Kaesz, F. G. A. Stone, *Spectr. Acta*, **1959**, 360.  
122. G. Wittig, G. Geissler, *Ann. Chem.*, **580**, 44 (1953).  
123. P. A. Staats, H. W. Morgan, *Spectr. Acta*, **13**, 79 (1959).  
124. P. A. Staats, H. W. Morgan, *Appl. Spectroscopy*, **13**, 79 (1959).  
125. D. C. McKean, P. N. Schatz, *J. Chem. Phys.*, **24**, 317 (1956).  
126. J. K. Wilmshurst, H. J. Bernstein, Там же, **27**, 662 (1957).  
127. L. Taurel, C. Delain, *C. r.*, **246**, 260 (1958).  
128. A. Mutsehin, K. Maennchen, *Ztschr. analyt. Chem.*, **160**, 81 (1958).  
129. M. Baudler, L. Schmidt, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **289**, 219 (1957).  
130. E. Steger, Там же, **296**, 305 (1958).  
131. J. V. J. Pustinger, W. T. Cave, M. L. Nielsen, *Spectrochim. Acta*, **11**, 909 (1959).  
132. B. B. Hunt, B. C. Saunders, P. Simpson, *Chem. and Ind.*, **1960**, 47.