

УДК 546.18

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ОКСОГАЛОГЕНИДОВ ФОСФОРА  
И НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Т. Н. Наумова, Т. С. Введенская и Б. Д. Степин

В работе приводятся литературные данные по строению и свойствам фосфорильных и некоторых других соединений с оксо-группировками. Современные представления о строении фосфорильной группировки связаны с наличием  $\sigma$ -связи, а также  $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействием орбиталей атомов фосфора и кислорода,  $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействие наблюдается и по другим связям фосфора (P—Г). Соединения с оксо-группировками проявляют донорные свойства, образуя комплексные соединения с молекулами-акцепторами. Рассмотрены общие свойства донорно-акцепторных комплексных соединений.

Библиография — 196 наименований.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	977
II. Природа связи атомов в молекулах оксогалогенидов элементов III периода	977
III. Донорно-акцепторные свойства оксогалогенидов в химических реакциях	984
IV. Взаимодействие хлорокиси фосфора с хлоридами элементов II—V групп	986

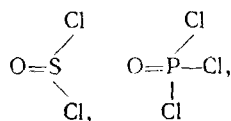
## I. ВВЕДЕНИЕ

Различные галогениды соединений с группировкой Э(O) имеют большое практическое значение. Они широко используются как неводные растворители<sup>1</sup>, а также для разделения хлоридов различных элементов<sup>2-5</sup>. В настоящее время интерес представляет применение легированных двойных смесей на основе фосфорильных и других соединений с Э(O) группировками в лазерной технике<sup>6-11</sup>. Строение таких соединений и их комплексов затрагивает ряд проблем теоретической неорганической химии и поэтому представляет несомненный интерес.

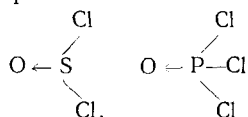
Целью настоящей работы является освещение некоторых вопросов строения, химической активности и комплексообразования галогенидов, содержащих Э(O) группу; при этом основное внимание уделено фосфорильной группировке.

II. ПРИРОДА СВЯЗИ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ  
ОКСОГАЛОГЕНИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ III ПЕРИОДА

По Вернеру молекулы NOCl, POCl<sub>3</sub>, SOCl<sub>2</sub>, SeOCl<sub>2</sub> и др. представлялись соединениями с двойной связью Э(O):



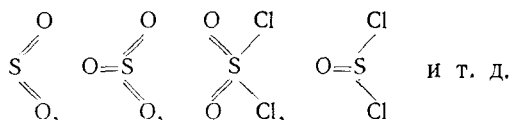
Согласно октетной теории Льюиса, связь центральный атом — кислород рассматривалась как донорно-акцепторная, осуществляющаяся за счет электронной пары центрального атома:



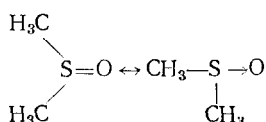
Экспериментальные исследования свойств этих молекул подтверждали как одну, так и другую точки зрения. Измеренные значения параксоров для ряда соединений оказались ниже рассчитанных с учетом формул Вернера \*, соединения со связью Э—О (S—O, P—O, P—S) проявляли меньшую склонность к реакциям присоединения, чем можно было бы ожидать для соединений с двойной связью. С другой стороны, значения межатомных расстояний Э—О, энергий этой связи, дипольных моментов свидетельствовали в пользу двойной связи<sup>13–17</sup>. Зиберт<sup>13</sup> характеризовал связи ЭО(S) их кратностью. Он рассчитал кратности связи центральный атом — кислород (сера) в некоторых оксидах неметаллов и оксогалогенидах на основе выведенных правил для расчета кратности<sup>18</sup>. Для соединений серы, например, были получены следующие значения кратности связи SO:

SO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	SOCl <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	SOF <sub>2</sub>
1,96	2,04	2,03	1,87	2,19	2,04

Как видно, кратность связи во всех соединениях близка к значению 2, следовательно, автор делает вывод о наличии двойной связи S=O:



В случае метильных производных, например для (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, кратность связи SO падает до 1,7, что Зиберт связывает с изменением связи SO ближе к донорно-акцепторной:



Явление резонанса двух структур в свое время Полинг рассматривал как причину увеличения энергии связи ЭО \*\*. Для соединений фосфора кратность связи РО близка к 2 и уменьшается при переходе от фторидов к бромидам<sup>20, 21</sup>; введение в молекулу метильной группы значительно понижает кратность связи:

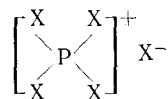
POF <sub>3</sub>	2,34
POCl <sub>3</sub>	2,09
POBr <sub>3</sub>	2,02
PO(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,7

Рассмотрение типа связи в группировках ЭО(S) с точки зрения их кратности носит формальный характер и не может дать полного представления об их строении.

\* Сиджвик<sup>12</sup> показал, что понижение значения параксора может происходить и при увеличении количества электронов в окружении атома от 8 к 10 или 12.

\*\* В работе<sup>19</sup> увеличение энергии связи рассматривается с точки зрения гибридизации.

Согласно современным представлениям, природа связей ЭО(Г) в молекулах  $\text{Г}_3\text{РО}$  определяется гибридизацией атомных орбиталей центрального атома, однако дискуссионным является вопрос об участии  $d$ -орбиталей центрального атома в образовании связей<sup>22, 23</sup>. Полинг, впервые высказав предположение об участии  $d$ -орбиталей в образовании ковалентных связей для элементов третьего периода, принял для связей соединений фосфора типа  $\text{PX}_5$  структуру вида



без участия в образовании связей  $d$ -орбиталей фосфора. В предложенной формуле связь пяти атомов X с атомом P может осуществляться  $3s$ - и  $3p$ -орбиталями и электростатическим притяжением между фосфором и единичным отрицательным зарядом, распределенным между пятью атомами X. Атомы элементов II периода — углерода, азота — при образовании ковалентных двухэлектронных связей проявляют, как правило, валентность 4. Участие  $d$ -орбиталей в связи элементов III периода может привести к повышению координационного числа центрального атома. С другой стороны, предполагалось, что разница между координационными числами элементов II и III периодов вызвана не энергетической разницей  $d$ -орбиталей элементов, а в основном стерическими возможностями<sup>24</sup>. Строение и значение энергий  $3d$ -орбиталей изолированных атомов элементов III периода таковы, что их участие в образовании связей маловероятно<sup>25–27</sup>. В табл. 1<sup>28</sup> приведены значения энергий  $s \rightarrow d$ - и  $p \rightarrow d$ -переходов.

ТАБЛИЦА 1

Энергия перехода из основного состояния, эв

Переходы	Al	Si	P	S	Cl
Одноэлектронный					
$(s) \rightarrow (d)$	8,47	12,21	17,54	20,72	26,17
$(p) \rightarrow (d)$	3,90	5,51	7,23	7,89	11,07
Двухэлектронный					
$(s)^2 \rightarrow (d)^2$	20,63	28,88	37,93		58,52
$(sp) \rightarrow (d)^2$	14,49	20,34	27,75	32,25	41,25
$(p)^2 \rightarrow (d)^2$		13,99	18,00		26,92

Как видно из табл. 1, значение энергии  $s \rightarrow d$ -переходов у элементов III периода несколько ниже, чем у элементов II периода, но остается достаточно высоким, чтобы осуществлялась возможность участия  $d$ -орбиталей в образовании связей (энергия  $s \rightarrow d$ -перехода у переходных элементов  $\sim 8$  эв). Радиус  $3d$ -орбиталей атома фосфора составляет 2,43 Å, что значительно больше значений радиусов  $3s$ - и  $3p$ -орбиталей ( $r_{3s} = 0,47$  Å,  $r_{3p} = 0,55$  Å). Рассчитанные величины интегралов перекрывания  $p$ -орбиталей лигандов и  $d$ -орбиталей изолированного атома фосфора (серы), например, перекрывания  $p_z - d_{z^2}$  являются отрицательными,  $d$ -орбитали слишком «размазаны» для образования  $\sigma$ -связи<sup>28</sup>. Однако наличие в окружении центрального атома в молекулах  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  и др. 10 или 12 электронов и получение устойчивых пяти- и шестикоординационных соединений для фосфора указывает на возможность участия в связях  $d$ -орбиталей центрального атома. Дополнительное взаимодействие с участием  $d$ -орбиталей центрального атома могло бы объяснить и высо-

кие значения энергий связи ЭО, ЭГ, высокие значения частот колебаний и небольшие значения длин связей центральный атом — кислород в соединениях элементов III периода по сравнению с элементами II периода. Проведенные квантово-механические расчеты<sup>29–34</sup> показали возможность участия *d*-орбиталей атомов фосфора и серы в образовании  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей. В поле лигандов происходит значительное изменение энергии *d*-орбиталей нейтрального атома, облегчающее их участие в гибридизации.

В зависимости от способа возбуждения были выделены<sup>22, 35</sup> основные факторы, влияющие на размер и энергию *d*-орбитали: 1) спиновый вклад неподеленных электронов; 2) число *d*-электронов; 3) формальный заряд атома. Последний фактор ока-

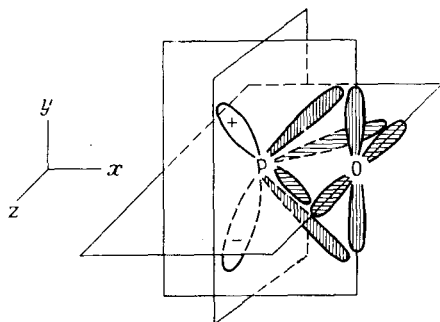


Рис. 1. Схема  $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия по связи P—O

зывает наибольшее влияние и объясняется с точки зрения формальных представлений: электроотрицательные заместители, оттягивая электроны от центрального атома, увеличивают его заряд, что, в свою очередь, приводит к сжатию *d*-орбиталей.

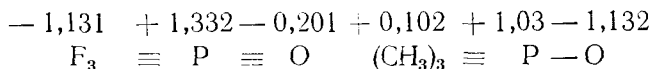
Участие *d*-орбиталей в образовании связи может быть различным. Крукшанк<sup>36</sup> предположил их эквивалентное участие наряду с *s*- и *p*-орбиталями. В работах<sup>27, 37, 38</sup> обсуждены возможности  $sp^3d$ -гибридизации атома фосфора, а также опре-

делены значения энергий других возбужденных состояний  $sp^2d^2$ ,  $p^3d^2$ . Методом МО рассчитаны значения различных уровней энергий для изолированных атомов  $P^0$ ,  $P^+$ ,  $P^-$ , хотя экстраполяция данных для отдельных атомов на молекулы не представляется возможной<sup>39</sup>.  $sp^3d$ -гибридизация атома P отвечает случаю образования пяти эквивалентных связей.

Пространственное расположение гибридных орбиталей может приводить к различным структурам<sup>40</sup>, из которых наиболее энергетически выгодной считается бипирамидальная структура. В этом случае связь фосфора с кислородом осуществляется  $\sigma$ -связью и накладывающейся на нее ковалентной  $\pi$ -связью за счет перекрывания одной из пяти  $sp^3d$ -гибридных орбиталей атома фосфора с *p*-орбиталью атома кислорода.

Вагнер<sup>41, 42</sup>, проведя расчет связи P—O для молекул  $Y_3PO$  методом молекулярных орбит (МО) с учетом влияния заместителей на связь P—O и изменения при этом гибридизации орбиталей атома фосфора, представил  $\sigma$ -связь фосфора с кислородом как донорно-акцепторную  $P \rightarrow O$ . На  $\sigma$ -связь накладываются две  $\pi$ -связи, образованные  $2p_x$ - и  $2p_y$ -орбиталями кислорода и  $3d_{xz}$ - и  $3d_{yz}$ -орбиталями фосфора. Такого типа перекрывание орбиталей может иллюстрировать рис. 1<sup>43, 44</sup>, на котором показана возможность взаимодействия двух *d*-орбиталей четырехкоординационного фосфора с двумя *p*-орбиталями кислорода. Если молекула с четырехкоординационным атомом фосфора расположена таким образом, что связь P=O лежит вдоль оси *x*, то образование  $d_{\pi}-p_{\pi}$ -связей может происходить следующим образом: атом кислорода фосфорильной группы связан с атомом фосфора при помощи  $\sigma$ -связи за счет перекрывания  $sp^3$ -гибридной орбитали фосфора с  $p_x$ -орбиталью кислорода и двух  $\pi$ -связей, которые образуются при участии  $3d_{xy}$ -,  $3d_{xz}$ -орбиталей фосфора и  $p_y$ -,  $p_z$ -орбиталей фосфорильного кислорода. Рассматривая в молекуле  $Y_3PO$  заместители различного типа, Вагнер показал, что связь

РО изменяется от одинарной в  $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$  к почти тройной в  $\text{F}_3\text{PO}$ . Положительный заряд на атоме фосфора меняется в зависимости от электроотрицательности заместителей таким образом, что при электроотрицательности заместителя, равной 2,7 по шкале Полинга, он имеет минимальное значение. В двух крайних случаях — в случае наиболее электроотрицательного заместителя F и наименее электроотрицательного заместителя — метильной группы  $\text{CH}_3$  — распределение зарядов следующее:



Как видно из распределения зарядов, дипольный момент меняет свое направление при переходе от  $\text{F}_3\text{PO}$  к  $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ . На рис. 2 представлена зависимость изменения дипольного момента от электроотрицательности заместителя. При электроотрицательности Y, равной 3,6, величина дипольного момента приближается к 0\*. Предсказанное Вагнером изменение дипольного момента связи P—O в зависимости от заместителя было подтверждено экспериментально в работах<sup>46, 47</sup>. Как было показано, величина дипольного момента, зависящая практически только от изменения электронного состояния  $(\sigma, \pi)$ -связи P—O, изменяется при переходе от одних заместителей к другим не монотонно, а имеет минимальное значение, при определенных значениях электроотрицательности заместителей. Аналогичные выводы были получены и при рассмотрении  $(\sigma, \pi)$  — связи атома серы в различных производных<sup>48</sup>. В фосфорилгалогенидах  $\text{POG}_3$  отмечается и возможность сопряжения  $d$ -орбиталей фосфора с орбиталями атомов галогенов<sup>49</sup>, возможно, образование двух  $d_{\pi}-p_{\pi}$ -связей  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_z$ -орбиталями фосфора и  $p$ -орбиталями лигандов<sup>50, 51</sup>.

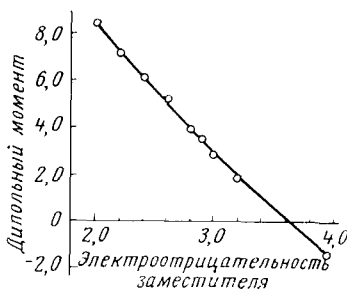


Рис. 2. Изменение дипольного момента молекулы  $\text{Y}_3\text{PO}$  в зависимости от электроотрицательности заместителя Y

ТАБЛИЦА 2

Энергия диссоциации и кратности связей соединений  $\text{POG}_3$

Г	$E$ , ккал/моль P—O	Кратность P—O	$E$ , ккал/моль P—Г	Кратность P—Г
F	178*	2,47	90	1,35
Cl	161	2,24	61	0,91
Br	151	2,16	55	0,81

\* В работах 53, 54 приводятся другие численные значения, но общая закономерность изменения величин сохраняется.

В табл. 2 приведены значения энергий диссоциации и кратностей связей для некоторых соединений  $\text{POG}_3$ <sup>21, 52</sup>.

Из данных табл. 2 видна разница в степени сопряжения центрального атома с кислородом и галогеном. В ряду заместителей  $\text{F} \rightarrow \text{Br}$  степень сопряжения уменьшается.  $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Сопряжения заместителей, по-видимо-

\* Для гипотетической молекулы  $\text{H}_3\text{PO}$ , рассчитанной методом МО, найдена тройная связь P—O, предполагается участие в связи  $d$ -орбиталей атома фосфора<sup>45</sup>.

му, оказывает незначительное влияние на связь  $P=O$ , так как благодаря наличию в системе  $POX_3$   $C_{3v}$ -симметрии орбитали атомов  $X$  могут сопрягаться с  $d_\pi$ -орбиталями атома  $P$ , ортогональными по отношению к орбиталям, используемым в связи  $P-O$  <sup>44</sup>.

Вопрос о характере участия  $d$ -орбиталей центрального атома в связях не является однозначно решенным. В работе <sup>55</sup> методом МО проведен расчет значений длин связей  $P-O$  и  $S-O$  для ряда соединений с участием  $d$ -орбиталей и без него. Полученные результаты говорят о скромной роли  $d$ -орбиталей в факте укорочения связей  $P-O$  и  $S-O$ , однако вопрос этот требует дальнейшего рассмотрения. Отмечено, что для молекулы  $F_3NO$ , как и для случаев соединений со связью  $P=O$  и  $S=O$ , наблюдается укорочение связи  $N-O$  (1,15 Å) по сравнению с рассчитанной, хотя участие  $d$ -орбиталей в данном случае еще менее вероятно. Укорочение связи в данном случае можно объяснить влиянием электроотрицательного атома фтора на заряд азота.

Экспериментальные данные по электронным спектрам, спектрам ЯМР и ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) ряда соединений не могут однозначно указать на наличие  $p_\pi-d_\pi$ -взаимодействий <sup>56-59</sup>.

ТАБЛИЦА 3

Соединение	Силовая постоянная	Кратность	Соединение	Силовая постоянная	Кратность
$OPF_3$	11,89	2,44	$SPF_3$	5,21	1,89
$OPCl_3$	10,24	2,15	$SPCl_3$	4,89	1,80
$OPBr_3$	9,74	—	$SPBr_3$	4,69	—
$OP(CH_3)_3$	9,14	1,88	$SP(CH_3)_3$	3,33	1,33

В сообщении <sup>60</sup> рассмотрена зависимость ряда свойств  $S$ - и  $P$ -содержащих молекул, включающих потенциалы ионизации, энергии электронных переходов, дипольные моменты, интегралы перекрывания, рассчитанные полуэмпирическим методом, от значений  $3d_z$ -орбитальной составляющей. Введение в рассмотрение  $3d_z$ -составляющей несколько, но незначительно улучшает совпадение между рассчитанными и найденными величинами. Как справедливо указано в работах <sup>22, 23, 27, 39, 55</sup>, это направление требует дальнейших исследований.

При замене атома кислорода в соединениях  $\text{>}P=O$  на атом серы происходит уменьшение кратности связи  $P=S$ , значений силовых постоянных и энергий этой связи по сравнению со связью  $P=O$ .

В табл. 3 приведены значения силовых постоянных и кратности связи для некоторых соединений <sup>61</sup>. Длина связи  $P-Cl$  увеличивается при переходе от  $POCl_3$  к  $PSCl_3$  <sup>62-64</sup>.

Влияние заместителей на связь  $P=O$  сводится, вероятно, в основном к индуктивному влиянию <sup>65, 66</sup>.

Влияние  $d_\pi-p_\pi$ -сопряжения атома фосфора с заместителем на связь  $P=O$ , как указано ранее, незначительно. В работах Белла и сотр. <sup>67</sup> показано, что частоты колебания связи  $P=O$  в ИК-спектрах и спектрах комбинационного рассеяния находятся в линейной зависимости от величины электроотрицательности других заместителей у фосфора. Некоторые авторы рассматривают частоты колебаний как функции констант Тафта  $\sigma^*$  <sup>68, 69</sup>, характеризующих индуктивный и мезомерный эффект заместителей, а также вводят в уравнения константы, характеризующие электронное экранирование ядра фосфора <sup>70</sup>. Силовые постоянные связи

$P=O$  находятся в линейной зависимости от рассчитанных значений энергий  $\pi$ -связи<sup>71</sup>; коэффициенты в уравнении  $K=a+bE$  зависят от вида заместителей.

Интегральная интенсивность полос колебания по связи  $P=O$  зависит от электронных свойств всей молекулы  $POX_3$  и, как показано в работах<sup>72, 73</sup>, на 80% определяется произведением

$$\left( \frac{\partial \mu_{P=O}}{\partial Q} + \frac{\partial \mu_{P-Cl}}{\partial Q} \right) Q$$

где  $Q$  — нормальная координата связи,  $\mu$  — дипольный момент связи.

Отсутствие характеристичности полос колебания связи  $PO$  для ряда замещенных соединений с фосфорильной связью отмечено и в работе<sup>74</sup>. В ряду соединений  $(RS)_3PO$  и  $(R_2N)_3PO$  влияние атомов азота и серы не проявлялось при рассмотрении частот колебаний и силовых постоянных связей  $P=O$ , а найденная разница  $\pi$ -заряда на атомах азота (+0,187) и серы (−0,004)<sup>75</sup> выражалась в соответствующем изменении интегральной интенсивности полос колебания по связи  $P=O$ .

Интерес представляет рассмотрение влияния различных факторов на силовые постоянные связей фосфора для ряда соединений<sup>61</sup>.

ТАБЛИЦА 4

Силовые постоянные связей  $P-X$  в зависимости от вида гибридизации АО

Силовая постоянная	$pd$	$p$	$sp^3$	$sp^2$
$K_{P-H}$		3,10 <sup>a</sup>	3,30 <sup>b</sup>	3,59 <sup>b</sup>
$K_{P-CH_3}$		2,77 <sup>г</sup>	3,05 <sup>d</sup>	—
$K_{P-F}$	4,52 <sup>e</sup>	5,19 <sup>ж</sup>	6,34 <sup>з</sup>	6,38 <sup>e</sup>
$K_{P-Cl}$	1,63 <sup>и</sup>	2,36 <sup>к</sup>	2,66 <sup>л</sup>	2,78 <sup>и</sup>
$K_{P-Br}$		1,84 <sup>м</sup>	2,66 <sup>н</sup>	
$K_{P-OCH_3}$		3,37 <sup>о</sup>	4,87 <sup>п</sup>	

Соединения;

<sup>a</sup> $PH_3$ , <sup>b</sup> $BH_3 \cdot PH_3$ , <sup>в</sup> $H_2PF_3$ , <sup>г</sup> $P(CH_3)_3$ , <sup>д</sup> $SP(CH_3)_3$ , <sup>е</sup> $OP(CH_3)_3$ , <sup>е</sup> $PF_5$ , <sup>ж</sup> $PF_3$ , <sup>з</sup> $OPF_3$ , <sup>и</sup> $PCl_5$ , <sup>к</sup> $PCl_3$ , <sup>л</sup> $SPCl_3$ , <sup>м</sup> $PBr_3$ , <sup>н</sup> $SPBr_3$ , <sup>о</sup> $P(OCH_3)_3$ , <sup>п</sup> $OP(OCH_3)_3$ .

В табл. 4 приведены данные по значениям силовых постоянных в зависимости от вида гибридизации орбиталей центрального атома.

При увеличении  $s$ -характера связи наблюдается увеличение значений силовых постоянных. Увеличение электроотрицательности заместителей, а также заряда ионов также увеличивает значение силовых постоянных. Отмечается, что наблюдаемые закономерности менее ярко проявляются для тиофосфорильных соединений<sup>61, 76, 77</sup>.

Учитывая уменьшение ионного характера связи  $P-S$  по сравнению со связью  $P-O$ , можно считать, что решающее влияние на частоту  $P-S$ -валентных колебаний оказывает не электроотрицательность, а масса атомов заместителей и силовые постоянные связей  $P-X$ . Однако в работе Зингаро<sup>78</sup> при вычислении положения  $P-S$ -колебаний в тиофосфорильных соединениях решающая роль приписана электроотрицательности заместителей. Эти два вывода относительно влияния заместителей на связь  $P-S$  не противоречат друг другу, как это кажется на первый

взгляд. Предложено<sup>79</sup> разделить тиофосфорильные соединения на различные группы с заместителями сильно электроотрицательными и менее электроотрицательными. Внутри групп закономерность изменения силовой постоянной связи  $P-S$  объясняется механическим взаимодействием с  $P-X$ -валентными колебаниями, что совпадает с выводами работы<sup>76</sup>. При сравнении же соединений с сильно отличающимися по электроотрицательности заместителями следует рассматривать как причину изменения колебания  $P-S$  изменение электроотрицательности, и это совпадает с выводами Зингаро. Таким образом, как и в случае фосфорильных молекул, для тиофосфорильных соединений положение полосы  $P-S$  определяется природой ближайшего окружения атома  $P$ <sup>80-83</sup>.

Спектры ЯМР фосфорильных соединений не позволяют установить аналогичной зависимости между величинами химических сдвигов и электроотрицательности соседних с фосфором заместителей. Электронное экранирование ядра центрального атома заместителями у фосфорильной группы  $P-O$  и тиофосфорильной  $P-S$  возрастает в ряду



Как видно из этого ряда, чем электроотрицательнее элемент-заместитель, тем больше экранирование у атома фосфора. Объяснение этого факта может быть связано с наличием взаимодействия заместителя с электронным облаком  $P=O$  или  $P=S$ : чем электроотрицательнее заместитель, тем сильнее он «оттягивает» электроны  $\pi$ -связи группы  $P=O$  или  $P=S$  и тем больше становится экранирование фосфора.

В итоге строение молекул типа  $XYZ\dot{E}(O)$  с оксогруппировками связано с наличием в группе  $\dot{E}-O$  координационных связей, обратным путем накладывающихся на  $\sigma$ -связь. Осуществление  $sp^3d$ -гибридизации представляется маловероятным. В молекуле  $G_3PO$  возможно  $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействие атомов  $P$  и  $G$ .

Геометрическая конфигурация молекул соответствует искаженному тетраэдру. Для  $POCl_3$  расстояние  $P-Cl$  1,99 Å ( $\pm 0,02$ ),  $P-O$  1,45 Å ( $\pm 0,03$ ), угол  $Cl-P-Cl$   $103,6 \pm 2^\circ$ <sup>63</sup>.

### III. ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА ОКСОГАЛОГЕНИДОВ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

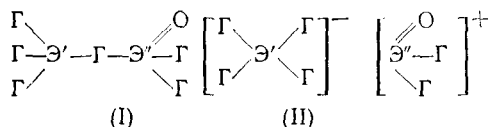
Особенности строения молекул с оксогруппировками определяют их поведение по отношению к другим соединениям. Реакционная способность таких молекул, проявляющаяся в многочисленных реакциях и подробно разобранный, например, для фосфорорганических соединений<sup>40, 44</sup>, определяется свойствами молекулярных и атомных несвязывающих орбиталей. Нуклеофильное замещение у атома  $P$  происходит с разрывом одной из четырех связей  $P$ , по которой электронная плотность наименьшая. Электрофильные реагенты взаимодействуют с фосфорильным атомом  $O$ , который характеризуется наибольшим значением величины  $M\dot{E}$ —электрофильной сверхделокализуемости<sup>84</sup>. В молекулах  $XYZ\dot{E}O$  атом  $O(S)$ , а также атомы  $XYZ$  кроме молекулярных орбиталей имеют атомные несвязывающие орбитали с парами электронов, которые могут принимать участие в образовании связей<sup>85, 86</sup>. Возможность их участия во взаимодействии с молекулами-акцепторами зависит от факторов, разобранных выше, причем, взаимное влияние гибридных молекулярных и атомных орбиталей определяет донорные свойства этих молекул<sup>87, 88</sup>.

Учитывая свойства атомных орбиталей кислорода и хлора (или другого заместителя) в молекулах, можно в общем случае представить две



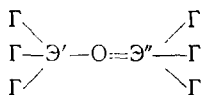
схемы взаимодействия между молекулами, содержащими группировки PO, SO, SeO, PS, с различными акцепторами (например, хлоридами элементов III—V групп).

1. Донорно-акцепторная связь осуществляется за счет свободных электронных пар атома галогена<sup>89-96</sup>:



Разница между этими структурами заключается в различной степени участия галогена  $\Gamma$  в донорно-акцепторной связи. В случае (II) происходит образование устойчивого для некоторых хлоридов металлов тетраэдрического иона вида  $\text{Э}\Gamma_4^-$ .

2. Донором является кислород оксогруппировки<sup>97-109</sup> \*:



Взаимодействие по схеме 1 протекает значительно реже и обуславливается в большей степени свойствами акцептора — второго компонента реакции, способного к образованию комплексного аниона. Собственно донорно-акцепторное взаимодействие — (схема 2) и является предметом рассмотрения.

Заместители в молекулах XYZЭО, оказывая индуктивное влияние на связь Э—О, изменяют ее донорную способность.

Донорная способность атома кислорода в оксохлоридах, например, меньше, чем в органических фосфорильных соединениях, что вызвано большей электроотрицательностью хлора по сравнению с органическими радикалами и большим индуктивным влиянием Cl на связь  $\text{P}=\text{O}$ . «Оттягивая» электроны кислорода, хлор снижает его способность к участию в донорно-акцепторной связи. Донорная способность соединений увеличивается в ряду  $\text{POF}_3 < \text{POCl}_3 < \text{POBr}_3 < \text{PO}(\text{CH}_3)_3$ . Такое же влияние оказывает и электроотрицательность различных органических заместителей<sup>111</sup>.

Влияние центрального атома на свойства молекул XYZЭО могло бы быть непосредственно связано с возможностью и степенью участия в связи ЭО *d*-орбиталей — увеличение участия *d*-орбиталей центрального атома в связи должно приводить к понижению донорных свойств молекулы.  $\text{POCl}_3$  обладает донорными свойствами, кислород в молекуле  $\text{VOCl}_3$  не имеет таковых, а молекулы переходных элементов  $\text{TiOCl}_2$ ,  $\text{MoOCl}_2$  и др. обладают ярко выраженными акцепторными свойствами<sup>112, 113</sup>.

С другой стороны, соединение  $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$  является худшим донором, чем  $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$  — в этом случае, как и в аналогичном случае укорочения связи в соединении  $\text{F}_3\text{NO}$ , объяснение с точки зрения формального заряда центрального атома наиболее убедительно<sup>114</sup>.

Исследование комплексообразующей способности  $\text{POCl}_3$ <sup>89</sup>,  $\text{SeOCl}_2$ <sup>115</sup>,  $\text{CH}_3\text{COCl}$ <sup>116-120</sup>,  $\text{SOCl}_2$ <sup>121</sup> дало возможность провести сравнение донор-

\* В работе<sup>110</sup> обсуждается возможность электростатического взаимодействия благодаря большой полярности фосфорильной группы  $\text{P}=\text{O}$ .

ных свойств молекул  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{SeOCl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COCl}$ ,  $\text{SOCl}_2$  по отношению к таким акцепторам, как  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  <sup>97</sup>. Получено, что донорные свойства молекул уменьшаются в ряду  $\text{POCl}_3 > \text{SeOCl}_2 > \text{CH}_3\text{COCl} > \text{SOCl}_2$ .

Ряд доноров находится в соответствии с величинами электроотрицательностей центральных атомов в этих молекулах. В первом приближении можно считать, что наибольший заряд атома кислорода будет в случае наименьшей электроотрицательности центрального атома.

Для P, S, Se, Cl значения электроотрицательности 2,1; 2,4; 2,5; 2,5 соответственно. Увеличение электроотрицательности увеличивает порядок связи Э—О, уменьшая донорную способность кислорода.

Имея в виду рассмотренное ранее индуктивное влияние заместителей на центральный атом в молекулах  $\text{XYZ}\ddot{\text{O}}(\text{S})$  и возникновение на центральном атоме положительного заряда, можно предположить наличие акцепторных свойств у таких молекул. Действительно, как указано в работе <sup>97</sup>, некоторые молекулы проявляют акцепторные свойства — те из них, которые обладают наименьшими донорными свойствами. С этой точки зрения интересен отмечаемый авторами факт образования соединений в случаях смесей  $\text{SeOCl}_2\text{—CCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COCl—SiCl}_4$ ,  $\text{SOCl}_2\text{—SiCl}_4$ , где, по их мнению, молекулы оксохлоридов выступают в качестве акцепторов, а молекулы  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$  в мало характерной для них роли доноров \*.

При исследовании двойных смесей с пиридином, проявляющим ярко выраженные донорные свойства, было установлено наличие соединений в случае второго компонента смеси таких соединений, как  $\text{SeOCl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COCl}$ ,  $\text{SOCl}_2$ .

Приведенные выше соображения о донорной способности различных оксосоединений базируются на экспериментальных данных по исследованию комплексных соединений, образующихся в смесях, и в полной мере справедливы лишь при допущении образования связи в них через кислород.

При переходе от хлорокиси фосфора к тиосоединению фосфора наблюдается уменьшение донорной способности молекулы — так, смеси  $\text{POCl}_3\text{—ZrCl}_4$ ,  $\text{PSCl}_3\text{—NbCl}_5$  характеризуются образованием в них комплексных соединений <sup>124–128</sup>, в смесях  $\text{PSCl}_3\text{—ZrCl}_4$ ,  $\text{PSCl}_3\text{—NbCl}_5$  соединений не образуется <sup>129–131</sup> — в этом случае донорные свойства определяются АО атома серы.

#### IV. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРОКИСИ ФОСФОРА С ХЛОРИДАМИ ЭЛЕМЕНТОВ II—V ГРУПП

Характерной особенностью молекул с оксогруппировками является их способность вступать во взаимодействие с валентно ненасыщенными хлоридами элементов III—V групп, их производными, а также с галогенидами двухвалентных металлов <sup>132–134</sup>.

Исследование диаграмм состояния систем  $\text{POCl}_3\text{—ЭCl}_3$  ( $\text{ЭCl}_4$ ,  $\text{ЭCl}_5$ ) методом термического анализа позволило установить в таких системах наличие комплексных соединений обычно состава 1:1, реже 1:2 и 2:1 <sup>135–151</sup>. Интересно, что аналогичные соединения получаются и в системах, образованных двумя соединениями с оксогруппировками —  $\text{POCl}_3$ , с одной стороны, хлорокиси молибдена, вольфрама <sup>112</sup>, титана <sup>113</sup> — с другой.

Получающиеся комплексные соединения — легко гидролизующиеся вещества, разлагающиеся спиртом. Температура их плавления не превышает обычно 200°. Это устойчивые соединения, выделяющиеся в ин-

\* Донорные свойства этих молекул отмечены в работах <sup>122</sup>, <sup>123</sup>.

дивидуальном состоянии, они растворяются в четыреххлористом угле-роде, нитробензоле, менее растворимы в бензоле. Растворение в нитро-бензоле сопровождается лишь незначительной диссоциацией, устойчи-вость их в растворе возрастает в ряду  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3 < \text{NbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3 < < \text{TaCl}_5 \cdot \text{POCl}_3 < \text{AlCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$ .

Для ряда соединений элементов IV—V групп периодической системы было найдено существование О-координации<sup>107, 153–162</sup>, однако для неко-торых двойных соединений с хлоридами элементов III группы — бора, алюминия, галлия и железа<sup>94–96, 104</sup> вопрос о виде координации является спорным.

Основные выводы относительно строения этих соединений были сде-ланы на основании изучения их ИК-спектров. Можно себе представить, что смещение электронной плотности от связи  $\text{Э}=\text{O}$  к М (схема 2, стр. 985) приводит к увеличению электроотрицательности атома фосфо-ра, влияющей на смещение электронной плотности по связи  $\text{Э}-\text{Cl}$  — в

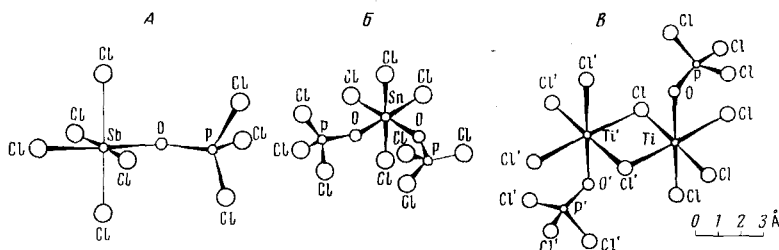


Рис. 3. Строение соединений  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$ ,  $(\text{TiCl}_4 \cdot \text{POCl}_3)_2$

ИК-спектре при этом происходит понижение частоты колебания по связи  $\text{Э}=\text{O}$  и увеличение частоты колебания  $\text{Э}-\text{Cl}$ . Вновь возникающая связь  $\text{М}-\text{O}$ , как правило, не проявляется в спектре, по-видимому, из-за малой ее электронной плотности<sup>102</sup>. С другой стороны, образование связи  $\text{Э}-\text{Cl}$  должно приводить к незначительному смещению полосы поглощения колебания  $\text{Э}=\text{O}$ , но к уменьшению частоты колебания по связи  $\text{Э}-\text{Cl}$ , что и было установлено при исследовании комплексных соедине-ний нитрозилгалогенидов<sup>163–165</sup>. Трудности, возникающие при съемке спектров этих гидролизующихся веществ, не дают возможности сделать однозначные выводы на основе полученных результатов.

Данные рентгеноструктурного анализа, полученные для соединений  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ <sup>156</sup>,  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$ <sup>157</sup>,  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$ <sup>158</sup>, позволили однозначно установить наличие в них О-координации. На рис. 3 приведена схема расположения атомов в этих соединениях. Межатомные расстояния до-норно-акцепторной связи  $\text{М}-\text{O}$  составляют:  $\text{Ti}-\text{O}$  2,10 Å,  $\text{Sb}-\text{O}$  2,18 Å,  $\text{Sn}-\text{O}_1$  2,25 Å,  $\text{Sn}-\text{O}_2$  2,30 Å (для соединения состава 1 : 2); образование связи  $\text{М}-\text{O}$  почти не изменяет длину связи  $\text{P}-\text{O}$ , которая составляет 1,46 Å для соединения с  $\text{TiCl}_4$ , 1,46 для  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ , 1,41 и 1,49 Å для соединения с оловом (длина связи  $\text{P}-\text{O}$  — 1,45 Å для молекулы  $\text{POCl}_3$ ) и незначительно увеличивает угол  $\text{ClPCl}$  (на 3–4°)\*.

Проведенные исследования спектров ЯМР комплексного соединения  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$  (<sup>31</sup>P) позволили установить увеличение величины химиче-ского сдвига для комплексного соединения ( $\delta_{\text{POCl}_3}$   $2,2 \cdot 10^{-16}$ ,  $\delta_{\text{POCl}_3 \cdot \text{TiCl}_4}$   $16,6 \cdot 10^{-6}$ ), что свидетельствует об уменьшении степени экранирования

\* В смешанном комплексном соединении  $\text{Mg}(\text{PO}_2\text{Cl}_2) (\text{POCl}_3)$  среднее расстояние  $\text{P}-\text{O}$  в  $\text{POCl}_3$  составляет 1,42 Å, молекулы слабо деформированы<sup>166</sup>.

ядра Р в комплексном соединении и уменьшении степени  $\pi$ -перекрывания по связи  $P=O$  <sup>107</sup>.

Изучение спектров ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  для комплексных соединений, образованных хлоридами сурьмы, железа, титана <sup>167</sup>, позволило проследить тип химической связи, сравнивая состояния групп  $\text{PCl}_3$  в свободной молекуле  $\text{POCl}_3$  и в комплексе, причем была оценена величина сдвига полос в спектре

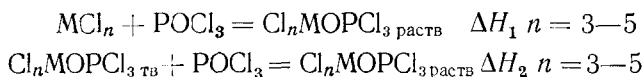
$$\Delta\rho = -\Delta I - \Delta\pi - \Delta(\alpha\sigma)$$

где  $I$  — степень ионного характера данной связи,  $\pi$  — степень  $\pi$ -характера связи,  $\alpha, \sigma$  — степень  $s$ - и  $d$ -гибридизации связи.

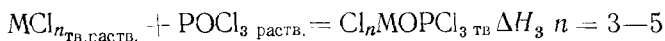
Состояние группы  $\text{PCl}_3$  в молекуле  $\text{POCl}_3$  и в комплексе почти не меняется, так что полученные смещения частот могут быть связаны с изменением  $\Delta I$ -ионного характера связи. Полученные экспериментальные данные по смещению частот в спектрах ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  комплексных соединений позволили установить, что значение  $\Delta I$ , характеризующее смещение электронного заряда от хлора к фосфору при образовании комплекса, меняется в ряду  $\text{SbCl}_5 > \text{FeCl}_3 > \text{SnCl}_4 > \text{TiCl}_4$ .

Донорно-акцепторная связь  $M \leftarrow O$  устойчива, соединения существуют в расплаве и в парообразном состоянии. Вычисленные теплоты диссоциации соединений ( $\Delta H$ , ккал/моль) составляют для  $\text{ZrCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$  24,3 ккал/моль <sup>131</sup>,  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$  23,3 ккал/моль <sup>168</sup>,  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$  18,2 ккал/моль <sup>169</sup>,  $\text{VCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$  17,9 ккал/моль <sup>151</sup>,  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$  28,4 ккал/моль <sup>170</sup>,  $\text{GaCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$  22,6 ккал/моль <sup>171, 172</sup> и могут энергетически характеризовать донорно-акцепторную связь. Непосредственной характеристикой образующейся донорно-акцепторной связи может служить калориметрическое изучение реакций между донорами и акцепторами <sup>111, 171</sup>.

В работе <sup>171</sup> проведено измерение теплот растворения хлоридов-акцепторов в хлорокиси фосфора по схеме:



Авторы относят величину  $\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$  к непосредственной характеристике донорно-акцепторного взаимодействия:



В табл. 5 приведены значения соответствующих теплот для ряда хлоридов.

ТАБЛИЦА 5

Значения теплот растворения хлорида-акцептора ( $\Delta H_1$ ), сольвата ( $\Delta H_2$ ) в  $\text{POCl}_3$  и теплот донорно-акцепторного взаимодействия

Хлорид-акцептор	$-\Delta H_1$	Сольват	$-\Delta H_2$	$-\Delta H_3$
$\text{SbCl}_5$	17,9	$\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$	0,8	17,1
$\text{TiCl}_4$	20,7	$\text{Cl}_4\text{Ti}(\text{OPCl}_3)_2$	-1,7	22,4
		$\text{Cl}_4\text{TiOPCl}_3$	-2,7	
$\text{SnCl}_4$	20,2	$\text{Cl}_4\text{Sn}(\text{OPCl}_3)_2$	-2,1	22,3
$\text{FeCl}_3$	15,0	$\text{Cl}_3\text{FeOPCl}_3$	1,7	13,3
$\text{VCl}_3$	9,4	$\text{Cl}_3\text{VOPCl}_3$	1,5	7,9
$\text{AlCl}_3$	16,6	$\text{Cl}_3\text{AlOPCl}_3$	—	—
$\text{GaCl}_3$	11,0	$\text{Cl}_3\text{GaOPCl}_3$	0,8	10,2

Как видно из табл. 5, минимальное значение  $\Delta H_3$  характерно для хлоридов элементов III группы, вопрос о характере координации в которых является спорным, общая закономерность связана с увеличением электроположительности атома металла-акцептора.

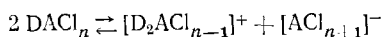
Авторы <sup>111</sup> указывают, однако, на относительность получаемых при калориметрических исследованиях результатов, так как на донорно-акцепторное взаимодействие накладывается ряд вторичных факторов, например изменение структуры акцептора и донора и др.

Переход рассматриваемых соединений в жидкую фазу связан с их ионизацией.

Раман-спектры комплексных соединений  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$  в растворах <sup>102</sup> указывают на сильное межмолекулярное взаимодействие между  $\text{POCl}_3$  и галогенидом металла. Выделение твердых аддуктов из растворов обычно затруднено из-за их склонности к переохлаждению <sup>173</sup> или из-за малой скорости реакции между компонентами <sup>89</sup>. Состав растворов сложен и характеризуется существованием комплексных ионов <sup>174–179</sup>.

Ионизация комплексных соединений в растворах обычно связана с ионизацией связи  $\text{M}—\text{Г}$  и сохранением донорно-акцепторной связи  $\text{МО} \dots \text{Р}$ .

Общая схема ионизации <sup>180</sup>:



При изменении доноров общая тенденция сводится к увеличению степени ионизации соединений в растворе с увеличением донорной силы доноров <sup>181–183</sup>.

Растворы смесей хлоридов алюминия, железа, титана и др. характеризуются наличием в них катионной и анионной форм.

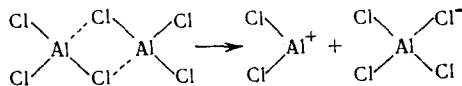
Анализ данных кондуктометрического титрования и электропроводности растворов приводит к следующей схеме взаимодействия в растворах <sup>173</sup>:



Предлагаемая авторами схема предполагает взаимодействие компонентов, связанное с О-координацией. Электролиз растворов комплексов  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{PSCl}_3$  с хлорным железом в неводных растворителях подтвердил существование железа как в катионной, так и в анионной форме <sup>184</sup>.

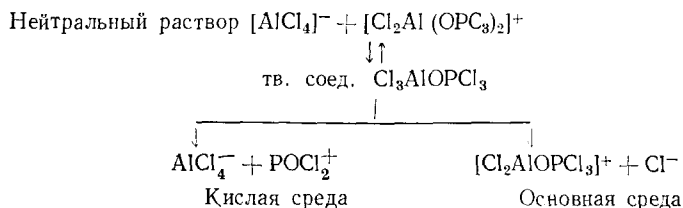
Рассмотрение строения растворов смесей  $\text{AlCl}_3—\text{POCl}_3$  проводится с точки зрения возможности осуществления одновременно О- и Cl-координации <sup>173, 185</sup>.

Образование такого комплекса можно представить, если рассмотреть распад димера  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$

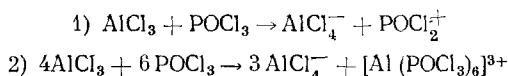


катион  $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{Al}^+ \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$  связывается с молекулой донором.

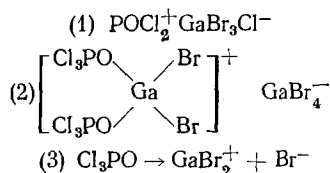
Схема строения раствора хлористый алюминий — хлорокись фосфора представляется следующим образом:



Двойственный характер О- и Cl-координации для растворов хлористого алюминия в хлорокиси фосфора подтвержден и в работах <sup>186–188</sup> с одной стороны, существует сольватированный О-координированный комплекс, с другой — ион  $\text{AlCl}_4^-$ , причем образование его происходит двумя путями:

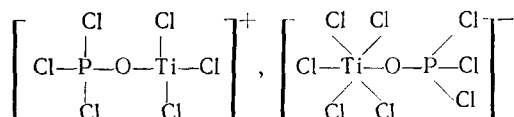


Исследование смешанных соединений в растворах  $\text{GaBr}_3 \cdot \text{POCl}_3$  позволило предположить наличие трех возможных путей ионизации с образованием следующих продуктов <sup>189</sup>:



Авторы <sup>189</sup> предполагают схему (3) наиболее вероятной — при этом при диссоциации, как и в рассмотренных случаях, сохраняется связь  $\text{P}—\text{O} \rightarrow \text{M}$ .

Связь  $\text{P}—\text{O} \rightarrow \text{M}$  оказывается устойчивой, и при диссоциации в растворе комплексного соединения  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$  предполагается наличие ионов <sup>179</sup>:



При изучении растворов различных донорно-акцепторных пар ( $\text{GeCl}_4$  — акцептор) в хлорокиси фосфора в растворе установлено наличие ассоциатов, в состав которых входит анион  $[\text{GeCl}_6]^{2-}$  <sup>190</sup>.

Большой интерес представляет рассмотрение случаев двойных смесей, из которых не выделяются комплексные соединения в индивидуальном состоянии. Такие двойные смеси обнаруживают значительное отклонение от идеальности. Положительное отклонение от законов Рауля характерно для растворов смесей  $\text{GeCl}_4$ — $\text{POCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ · $\text{POCl}_3$  <sup>191, 192</sup>,  $\text{SeOCl}_2$ — $\text{AsCl}_3$  <sup>193</sup>, причем степень отклонения от законов идеальных растворов пропорциональна донорной способности донора (и силе акцептора). Так, систему  $\text{VOCl}_3$ — $\text{TiCl}_4$  <sup>194, 195</sup> можно считать идеальной, что соответствует уменьшению донорной способности в ряду  $\text{POCl}_3$ — $\text{SeOCl}_2$ — $\text{VOCl}_3$ .

При переходе от  $\text{POCl}_3$  к  $\text{PSCl}_3$ , как уже отмечалось, происходит уменьшение донорной способности связи  $\text{P}—\text{S}$ , но в растворе имеется межмолекулярное взаимодействие  $\text{PSCl}_3$ — $\text{SiCl}_4$ , обеспечивающее отклонение от идеальных растворов, но меньшее, чем в случае  $\text{POCl}_3$ — $\text{SiCl}_4$  <sup>196</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. V. Gutmann, Halogen Chem., London — New-York, Acad. Press, 1967.
2. G. D. M. Katz, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3843 (1949).
3. A. E. V. Arkel, Ztschr. anorg. allg. Chem., **141**, 289 (1924).
4. Я. Г. Горощенко, Химия ниобия и тантала, Киев, «Наукова думка», 1965.
5. H. Dood, Англ. пат. 325440 (1929); С., **1930**, I, 3476.
6. Ю. К. Воронько, П. В. Кротова, Ж. прикл. спектр., **10**, 244 (1969).
7. J. Ernard, J. Appl. Phys., **39**, 6120 (1968).
8. N. Blumental, E. Ellis, J. chem. Phys., **48**, 5726 (1968).
9. F. Collier, С. г., **C267**, 1605 (1968).
10. A. Heller, Appl. Phys. Letters, **9**, 106 (1966).
11. A. Lempiski, H. Heller, Там же, **9**, 108 (1966).
12. N. V. Sidgwick, The electronic Theory of Valency, Oxford, 1927.
13. H. Siebert, Ztschr. anorg. allg. Chem., **275**, 210 (1954).
14. C. P. Smyth, J. Am. Chem. Soc., **60**, 183 (1938).
15. G. M. Phillips, J. S. Hunter, L. E. Sutton, J. Chem. Soc., **1945**, 146.
16. W. Moffit, Proc. Roy. Soc., **A200**, 409 (1950).
17. A. F. Wells, J. Chem. Soc., **1949**, 55.
18. H. Siebert, Ztschr. anorg. allg. Chem., **273**, 170 (1953).
19. J. Duchesne, Mem. acad. Belg., **26**, 1 (1952).
20. В. А. Шляпочников, О. Г. Струков, С. С. Дубов, Л. Н. Шитов, Ж. неорг. химии, **2913** (1969).
21. L. Jensovsky, Ztschr. Chem., **2**, 334 (1962).
22. C. A. Coulson, Nature, **221**, 1106 (1969).
23. K. A. R. Mitchell, Chem. Rev., **69**, 157 (1969).
24. R. E. Rundle, Rec. Chem. Progr., **23**, 195 (1962).
25. D. P. Craig, I. Thirunamachandran, Proc. Roy. Soc., (A) **303**, 233 (1968).
26. D. R. Boyd, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., **46**, 910 (1967).
27. B. C. Webster, J. Chem. Soc., (A), **1968**, 2909.
28. F. A. Gianturco, Там же, (A), **1969**, 1293.
29. D. P. Craig, A. Maccoll, R. S. Nyholm, L. Orgel, L. E. Sutton, Там же, **1954**, 332.
30. D. P. Craig, Там же, **1959**, 997.
31. H. H. Jaffe, J. Phys. Chem., **58**, 185 (1954); Усп. химии, **26**, 1060 (1957).
32. J. S. Dewar и др., J. Chem. Phys., **33**, 636 (1960).
33. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, Госхимиздат, М., 1946.
34. F. A. Cotton, J. Chem. Phys., **35**, 228 (1961).
35. D. P. Craig, C. Zaili, Там же, **37**, 601 (1962).
36. D. W. Cruickshank, J. Chem. Soc., **1961**, 5486.
37. G. C. Chander, T. Thirunamachandran, J. Chem. Phys., **49**, 3640 (1968).
38. G. C. Chander, T. Thirunamachandran, Там же, **47**, 1192 (1967).
39. H. Marsmann, J. R. Van-Wazer, J. Chem. Soc., (A), **1970**, 1966.
40. Р. Хадсон, Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений, «Мир», М., 1967.
41. E. L. Wagner, J. Chem. Phys., **37**, 751 (1962).
42. E. L. Wagner, J. Am. Chem. Soc., **85**, 161 (1963).
43. Н. А. Лошадкин, в книге Р. О. Брайн, «Токсичные эфиры кислот фосфора», «Мир», М., 1964, стр. 456.
44. Р. О. Брайн, Токсичные эфиры кислот фосфора, «Мир», М., 1964.
45. H. Marsmann, L. C. D. Groenweghe, L. I. Schaad, J. Van-Wazer, J. Am. Chem. Soc., **92**, 6107, 1970.
46. M. M. P. Mauret, J. P. Fayet, C. r., **65**, 265 (1967).
47. M. M. P. Mauret, J. P. Fayet, J. Chim. Phys., **65**, 549 (1968).
48. G. Robinet, J. P. Fayet, J. Chim. Phys. et phys. chim. biol., **66**, 459 (1969).
49. Дж. Ван-Везер, Фосфор и его соединения, ИЛ, М., 1962.
50. C. F. Kimball, J. Chem. Phys., **8**, 188 (1940).
51. A. Müller, O. Glemser, E. Nicke, Ztschr. anorg. allg. Chem., **347**, 275 (1966).
52. E. R. Lippincott, R. Schroeder, J. Am. Chem. Soc., **71**, 5171 (1956).
53. S. R. Hartly, W. S. Holms, Quart. Rev., **17**, 204 (1963).
54. К. Мортимер, Теплоты реакций и прочность связей, «Мир», М., 1964.
55. L. S. Bartell, L. S. Su, Inorg. Chem., **9**, 1903 (1970).
56. E. A. Elsworth, S. G. Frankiss, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3516 (1963).
57. M. Dixon, H. D. Jnenskis, J. A. S. Smith, Trans. Faraday Soc., **63**, 2852 (1967).
58. E. A. Lucken, M. A. Whitehead, J. Chem. Soc., **1961**, 2459.
59. M. A. Whitehead, J. Chem. Phys., **36**, 3006 (1962).
60. W. Folgman, Inorg. Chem., **8**, 1209 (1969).

61. J. Goubeau, *Angew. Chem.*, **10**, 343 (1969).
62. Л. В. Вилков, Л. С. Хайкин, *Ж. струк. химии*, **9**, 1071 (1968).
63. Q. Williams, *J. Chem. Phys.*, **20**, 164 (1952).
64. T. Moritani, *Inorg. Chem.*, **10**, 344 (1971).
65. А. Е. Луцкий, З. А. Шевченко, *ЖОХ*, **37**, 2034 (1967).
66. T. Gramstad, *Spectrochim. Acta*, **19**, 829 (1963).
67. J. V. Bell, J. Heisler, H. Tahnenbaum, J. Goldenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5185 (1954).
68. D. G. O'Sullivan, P. W. Sadler, *Там же*, **1957**, 4144.
69. C. E. Griffin, *Chem. Ind.*, **1960**, 1058.
70. L. C. Thomas, A. R. Chittenden, *Spectrochim. acta*, **20**, 457 (1964).
71. М. А. Ландау, О. Г. Струков, С. С. Дубов, *Ж. струк. хим.*, **10**, 335 (1969).
72. О. Г. Струков, В. А. Шляпочников, С. С. Дубов, *Ж. прикл. спектроск.*, **7**, 209 (1967).
73. W. R. Joel, *J. Chem. Phys.*, **48**, 3765 (1968).
74. О. Г. Струков, С. С. Дубов, М. А. Ландау, *Ж. струк. химии*, **11**, 148 (1970).
75. М. А. Ландау, В. В. Шелученко, С. С. Дубов, *ДАН*, **182**, 134 (1968).
76. F. N. Hooge, P. J. Christen, *Rec. trav. chim.*, **77**, 914 (1958).
77. O. A. Wafa, A. Lentz, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **378**, 273 (1970).
78. R. A. Zingaro, *Inorg. Chem.*, **2**, 192 (1963).
79. A. Müller, H. G. Horn, O. Glemser, *Naturforsch.*, **20b**, 1150 (1965).
80. Е. М. Попов, М. И. Кабачник, Л. С. Маянц, *Усп. химии*, **30**, 846 (1961).
81. R. A. Chittenden, L. C. Thomas, *Spectrochim. acta*, **20**, 1679 (1964).
82. А. Ф. Васильев, Докт. диссерт., ИХЭОС, М., 1964.
83. А. Ф. Васильев, Т. Ф. Тулякова, *Ж. прикл. спектроск.*, **8**, 676 (1968).
84. М. А. Ландау, В. В. Шелученко, С. С. Дубов, *ДАН*, **182**, 134 (1968).
85. К. Б. Якимирский, З. А. Шска, Э. И. Синявская, *Теорет. экспер. химия*, **3**, 595 (1967).
86. M. J. Frazer, W. Gerrard, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 637 (1963).
87. R. S. Mulliken, *J. Chim. Phys.*, **61**, 20 (1964).
88. Е. Н. Гурьянова, *Усп. химии*, **37**, 1881 (1968).
89. V. Gutmann, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **269**, 279 (1952).
90. V. Gutmann, *Rec. trav. chim.*, **75**, 589 (1956).
91. V. Gutmann, *J. Phys. Chem.*, **63**, 378 (1959).
92. A. Maschka, V. Gutmann, *Monatsh.*, **86**, 52 (1955).
93. D. S. Payne, *Rec. trav. chim.*, **75**, 620 (1956).
94. M. J. Frazer, W. Gerrard, J. K. Patel, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 726.
95. W. Gerrard, E. F. Mooney, H. A. Willis, *Там же*, **1961**, 1255.
96. W. L. Groeneveld, A. P. Zuur, *Inorg. and Nucl. Chem.*, **8**, 241 (1958).
97. J. C. Sheldon, S. X. Tyree, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2290 (1959).
98. Е. А. Копылова и др., *Изв. АН КазССР, сер. хим.*, **1968**, № 1, 7.
99. I. Lindqvist, *Acta chem. Scand.*, **12**, 135 (1958).
100. R. Kinell, I. Lindqvist, M. Zackrisson, *Acta chem. Scand.*, **13**, 1159 (1959).
101. E. W. Wartenberg, J. Goubeau, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **329**, 269 (1964).
102. C. C. Smitskamp, K. Olie, H. Gerding, *Там же*, **359**, 318 (1968).
103. I. Lindqvist, *Inorganic adduct molecules of Oxo-Compounds*. Berlin, 1963.
104. T. C. Waddington, F. Klanberg, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 2339.
105. R. C. Aggarwall, P. P. Singh, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **332**, 103 (1964).
106. D. E. H. Jones, J. L. Wood, *J. Chem. Soc.*, (A), **1967**, 1140.
107. M. Becke-Goehring, *Ztschr. anorg. allg. chem.*, **346**, 295 (1966).
108. В. И. Гайворонский, О. А. Осипов, *ЖОХ*, **33**, 2901 (1963).
109. M. E. Peach, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3450.
110. W. L. Groenvelde, *Rec. trav. chim.*, **75**, 594 (1956).
111. I. Lindqvist, M. Sackrisson, *Acta chem. Scand.*, **14**, 453 (1960).
112. И. А. Глухов, С. С. Елисейев, *Ж. неорг. химии*, **13**, 367 (1968).
113. K. Dehnike, *Ztschr. anorg. allg. chem.*, **309**, 266 (1961).
114. A. B. Burg, W. E. Mekee, *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 4590 (1951).
115. R. Weber, *Pogg. Ann.*, **125**, 135 (1865).
116. A. Bertrand, *Bull. Soc. chim. France*, **33**, 403 (1880).
117. H. Meerwein, *J. Prakt. Chem.*, **134**, 51 (1932).
118. H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 678 (1939).
119. N. M. Cullinane, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4106.
120. N. N. Greenwood, R. Wade, *Там же*, **1956**, 1527.
121. H. Hest, *Ztschr. anorg. Chem.*, **254**, 37 (1957).
122. Н. М. Алпатова, Ю. М. Кесслер, *Ж. струк. химии*, **5**, 340 (1964).
123. J. B. Beattie, *Quart. Rev.*, **4**, 382 (1963).
124. И. А. Шека, Б. А. Войтович, *Ж. неорг. химии*, **1**, 964 (1967).
125. E. M. Larsen, J. Howatson, L. J. Wittenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3489 (1952).



126. Б. А. Войтович, А. С. Барабанова, В. П. Клочков, Укр. хим. ж., **32**, 167 (1966).
127. D. M. Gruen, J. I. Katz, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3843 (1949).
128. Л. А. Нисельсон, Б. Н. Иванов-Эмин, Ж. неорг. химии, **1**, 1766 (1956).
129. И. А. Шека, Б. А. Войтович, Л. А. Нисельсон, Там же, **4**, 183 (1959).
130. Л. А. Нисельсон, Там же, **5**, 1634 (1960).
131. А. В. Суворов, Е. К. Кржижановская, Там же, **14**, 835 (1969).
132. Н. Я. Турова, К. Н. Семененко, А. В. Новоселова, Там же, **8**, 2155 (1963).
133. M. Baudler, G. Fricke, Ztschr. anorg. allg. Chem., **339**, 262 (1965).
134. W. L. Drissen, W. L. Groeneveld, Rec. trav. chim., **87**, 786 (1968).
135. Б. А. Войтович, А. С. Барабанова, Укр. хим. ж., **33**, 1018 (1967).
136. А. С. Барабанова, Б. А. Войтович, Ж. неорг. химии, **9**, 2698 (1964).
137. H. Simmons Booth, J. H. Walkup, J. Am. Chem. Soc., **65**, 2334 (1943).
138. И. А. Шека, Б. А. Войтович, Ж. неорг. химии, **1**, 964 (1956).
139. И. А. Шека, Б. А. Войтович, Там же, **3**, 1973 (1958).
140. И. С. Морозов, Д. Я. Топтыгин, Там же, **1**, 2601 (1956).
141. Б. А. Войтович, Е. В. Звагольская, Укр. хим. ж., **34**, 778 (1968).
142. Б. А. Войтович, Н. Ф. Лазовская, Там же, **31**, 1136 (1965).
143. Б. А. Войтович, Е. В. Звагольская, Там же, **33**, 1258 (1967).
144. H. Oppenheim, Z. Phys. Chem., **236**, 161 (1967).
145. R. Weber, Pogg. Ann., **132**, 452 (1867).
146. N. Hiromi, O. Keij, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect., **60**, 1434 (1957).
147. A. M. Andersson, Acta chem. Scand., **12**, 477 (1958).
148. Б. А. Войтович, Сб. Титан и его сплавы, Инст. мет. АН СССР, 1961, № 5, стр. 188.
149. R. Gut, G. Schwarzenbach, Helv. chim. acta, **42**, 2156 (1959).
150. W. Groeneveld, J. N. Spronsen, Rec. trav. chim., **72**, 950 (1953).
151. Ar. Finch, P. J. Gardner, K. K. Sengupta, J. Chem. Soc., **1966A**, 1367.
152. Б. А. Войтович, А. С. Барабанова, Ж. неорг. химии, **6**, 2098 (1961).
153. Б. А. Войтович, А. С. Барабанова, В. П. Клочков, Э. В. Шаркина, Укр. хим. ж., **32**, 167 (1966).
154. Б. А. Войтович, А. С. Барабанова, Г. Н. Новицкая, Там же, **33**, 367 (1967).
155. Б. А. Войтович, А. С. Барабанова, Г. Н. Новицкая, Там же, **33**, 271 (1967).
156. C. Bränden, I. Lindqvist, Acta chem. Scand., **17**, 353 (1963).
157. C. Bränden, Там же, **17**, 759 (1963).
158. C. Bränden, I. Lindqvist, Там же, **14**, 726 (1960).
159. J. Lindqvist, C. Bränden, Acta Cryst., **12**, 642 (1959).
160. C. I. Bränden, Acta chem. Scand., **16**, 1806 (1962).
161. J. C. Sheldon, S. I. Tyree, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4775 (1958).
162. M. Zackrisson, K. I. Alden, Acta chem. Scand., **14**, 994 (1960).
163. H. Gerding, J. Phys., **15**, 406 (1954).
164. В. Н. Филимонов, Д. С. Быстров, А. Н. Теренин, Оптика и спектроскоп., **3**, 480 (1957).
165. H. Gerding, J. A. Konigstein, E. R. Vanden Worm, Spectrochim. acta, **16**, 881 (1960).
166. J. Nyborg, J. Danielson, Acta chem. Scand., **24**, 59 (1970).
167. M. Rogers, J. Phys. Chem., **72**, 1340 (1968).
168. А. В. Суворов, Е. К. Кржижановская, Ж. неорг. химии, **14**, 898 (1969).
169. V. V. Dadare, M. R. A. Rao, J. Am. Chem. Soc., **77**, 6192 (1955).
170. А. В. Суворов, В. Л. Шубаев, Ж. неорг. химии, **16**, 318 (1971).
171. V. Gutmann, F. Mairiger, H. Winkler, Monatsh. Chem., **96**, 574 (1965).
172. N. N. Greenwood, P. G. Perkins, J. Inorg. Nucl. Chem., **4**, 291 (1957).
173. V. Gutmann, M. Baaz, Monatsh. Chem., **90**, 729 (1959).
174. V. Gutmann, Там же, **83**, 164 (1952).
175. V. Gutmann, Там же, **83**, 279 (1952).
176. V. Gutmann, Ztschr. anorg. allg. Chem., **270**, 179 (1952).
177. V. Gutmann, Monatsch. Chem., **90**, 729 (1959).
178. Д. И. Цеховальская, Ж. неорг. химии, **9**, 1387 (1964).
179. M. Baaz, V. Gutmann, Monatsh. Chem., **92**, 272 (1961).
180. V. Gutmann, J. Jmhoif, Там же, **101**, 1 (1970).
181. V. Gutmann, Chimia, **23**, 285 (1969).
182. V. Gutmann, Monatsh. Chem., **100**, 2048 (1969).
183. V. Gutmann, H. Czuba, Там же, **100**, 708 (1969).
184. J. A. Cade, M. Kasrol, J. Inorg. Nucl. Chem., **27**, 2375 (1965).
185. Н. Н. Лебедев, ЖОХ, **21**, 1788 (1951).

- 
186. J. Lewis, D. Sowerby, J. Chem. Soc., **1963**, 1305.
  187. M. F. Dove, D. M. Sowerby, Halogen Chemistry, v. 1, 59, London, 1967.
  188. R. G. Kidd, D. K. Truax, J. Chem. Soc., (D), **1969**, 160.
  189. J. G. Oliver, I. J. Worrall, Там же, (A), **1970**, 848.
  190. M. Jeap, C. r., **C268**, 44 (1969).
  191. Т. Д. Соколова, Л. А. Нисельсон, Г. В. Серяков, Ж. неорг. химии, **5**, 1138 (1960).
  192. Г. Г. Девярых, Н. Х. Аглиулов, ЖФХ, **42**, 2071 (1968).
  193. Е. П. Паремусов, А. В. Ванюхов, Ж. неорг. химии, **14**, 3124 (1969).
  194. Л. А. Нисельсон, Т. Д. Соколова, Там же, **6**, 1645 (1961).
  195. И. С. Морозов, Д. Я. Топтыгин, Там же, **1**, 2601 (1956).
  196. C. C. Smitskamp, K. Olie, H. Gerding, Ztschr. anorg. allg. Chem., **360**, 213 (1968).

Всес. н.-н. ин-т химических реактивов  
и особо чистых веществ, Москва

---