

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 6

ИЮНЬ — 1972 г.

TOM XL

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

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 группировок связанны с наличием σ -связи, а также d_{π} — p_{π} -взаимодействием орбиталей атомов фосфора и кислорода, d_{π} — p_{π} -взаимодействие наблюдается и по другим связям фосфора (Р — 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

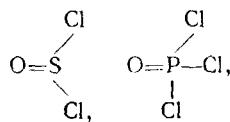
I. ВВЕДЕНИЕ

Различные галогениды соединений с группировкой Э(О) имеют большое практическое значение. Они широко используются как неводные растворители¹, а также для разделения хлоридов различных элементов²⁻⁵. В настоящее время интерес представляет применение легированных двойных смесей на основе фосфорильных и других соединений с Э(О) группировками в лазерной технике⁶⁻¹¹. Строение таких соединений и их комплексов затрагивает ряд проблем теоретической неорганической химии и поэтому представляет несомненный интерес.

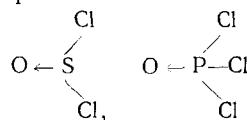
Целью настоящей работы является освещение некоторых вопросов строения, химической активности и комплексообразования галогенидов, содержащих Э(О) группу; при этом основное внимание уделено фосфорильной группировке.

II. ПРИРОДА СВЯЗИ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ ОКСОГАЛОГЕНИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ III ПЕРИОДА

По Вернеру молекулы NOCl , POCl_3 , SOCl_2 , SeOCl_2 и др. представлялись соединениями с двойной связью Э(О):



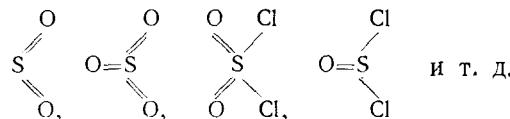
Согласно октетной теории Льюиса, связь центральный атом — кислород рассматривалась как донорно-акцепторная, осуществляющаяся за счет электронной пары центрального атома:



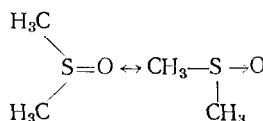
Экспериментальные исследования свойств этих молекул подтверждали как одну, так и другую точки зрения. Измеренные значения паракордов для ряда соединений оказались ниже рассчитанных с учетом формул Вернера *, соединения со связью Э—О (S—O, P—O, P—S) проявляли меньшую склонность к реакциям присоединения, чем можно было бы ожидать для соединений с двойной связью. С другой стороны, значения межатомных расстояний Э—O, энергий этой связи, дипольных моментов свидетельствовали в пользу двойной связи¹³⁻¹⁷. Зиберт¹³ характеризовал связи ЭO(S) их кратностью. Он рассчитал кратности связи центральный атом — кислород (серы) в некоторых окислах неметаллов и оксогалогенидах на основе выведенных правил для расчета кратности¹⁸. Для соединений серы, например, были получены следующие значения кратности связи SO:

SO ₂	SO ₃	SO ₂ Cl ₂	SOCl ₂	SO ₂ F ₂	SOF ₂
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 (CH₃)₂SO, 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 ЭO **. Для соединений фосфора кратность связи PO близка к 2 и уменьшается при переходе от фторидов к бромидам^{20, 21}; введение в молекулу метильной группы значительно понижает кратность связи:

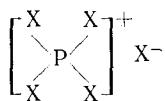
POF ₃	2,34
POCl ₃	2,09
POBr ₃	2,02
PO(CH ₃) ₃	1,7

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

* Сиджвик¹² показал, что понижение значения паракорда может происходить и при увеличении количества электронов в окружении атома от 8 к 10 или 12.

** В работе¹⁹ увеличение энергии связи рассматривается с точки зрения гибридизации.

Согласно современным представлениям, природа связей ЭО (Γ) в молекулах $\Gamma_3\text{PO}$ определяется гибридацией атомных орбиталей центрального атома, однако дискуссионным является вопрос об участии d -орбиталей центрального атома в образовании связей^{22, 23}. Полинг, впервые высказав предположение об участии d -орбиталей в образовании ковалентных связей для элементов третьего периода, принял для связей соединений фосфора типа PX_5 структуру вида



без участия в образовании связей d -орбиталей фосфора. В предложеной 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 возможностями²⁴. Строение и значение энергий $3d$ -орбиталей изолированных атомов элементов III периода таковы, что их участие в образовании связей маловероятно^{25–27}. В табл. 1²⁸ 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 ~ 8 эв). Радиус $3d$ -орбиталей атома фосфора составляет $2,43$ Å, что значительно большие 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 $p_z - d_z$ являются отрицательными, d -орбитали слишком «размазаны» для образования σ -связи²⁸. Однако наличие в окружении центрального атома в молекулах POCl_3 , SO_2Cl_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 высокую

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 расчеты²⁹⁻³⁴ показали возможность участия d -орбиталей атомов фосфора и серы в образовании σ - и π -связей. В поле лигандов происходит значительное изменение энергии d -орбиталей нейтрального атома, облегчающее их участие в гибридизации.

В зависимости от способа возбуждения были выделены^{22, 35} основные факторы, влияющие на размер и энергию d -орбитали: 1) спиновый вклад неподеленных электронов; 2) число d -электронов; 3) формальный заряд атома. Последний фактор оказывает 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.

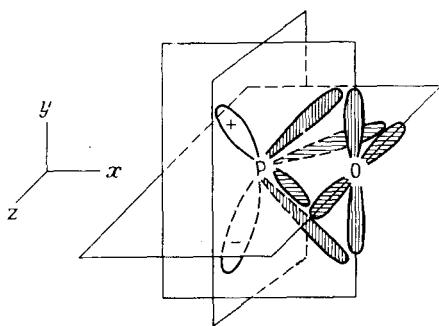


Рис. 1. Схема $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия по связи Р—О

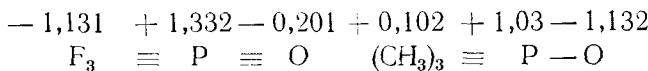
Участие d -орбиталей в образовании связи может быть различным. Крукшанк³⁶ предположил их эквивалентное участие наряду с s - и p -орбиталями. В работах^{27, 37, 38} обсуждены возможности sp^3d -гибридизации атома фосфора, а также определены значения энергий других возбужденных состояний sp^2d^2 , p^3d^2 .

Методом МО рассчитаны значения различных уровней энергий для изолированных атомов P^0 , P^+ , P^- , хотя экстраполяция данных для отдельных атомов на молекулы не представляется возможной³⁹. sp^3d -гибридизация атома Р отвечает случаю образования пяти эквивалентных связей.

Пространственное расположение гибридных орбиталей может приводить к различным структурам⁴⁰, из которых наиболее энергетически выгодной считается бипирамидальная структура. В этом случае связь фосфора с кислородом осуществляется σ -связью и накладывающейся на нее ковалентной π -связью за счет перекрывания одной из пяти sp^3d -гибридных орбиталей атома фосфора с p -орбиталью атома кислорода.

Вагнер^{41, 42}, проведя расчет связи Р—О для молекул Y_3PO методом молекулярных орбит (МО) с учетом влияния заместителей на связь Р—О и изменения при этом гибридизации орбиталей атома фосфора, представил σ -связь фосфора с кислородом как донорно-акцепторную $P \rightarrow O$. На σ -связь накладываются две π -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^{43, 44}, 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 Р=О 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 σ -связи за счет перекрывания sp^3 -гибридной орбитали фосфора с p_x -орбиталью кислорода и двух π -связей, которые образуются при участии $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ -орбиталя фосфора и p_y , p_z -орбиталя 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 F_3PO . 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 CH_3 — распределение зарядов следующее:



Как видно из распределения зарядов, дипольный момент меняет свое направление при переходе от F_3PO 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 $\text{P} - \text{O}$ в зависимости от заместителя было подтверждено экспериментально в работах^{46, 47}. Как было показано, величина дипольного момента, зависящая практически только от изменения электронного состояния (σ, π) -связи $\text{P} - \text{O}$, 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 (σ, π) -связи атома серы в различных производных⁴⁸. В фосфорилгалогенидах $\text{PO}\Gamma_3$ отмечается и возможность сопряжения *d*-орбиталей фосфора с орбиталями атомов галогенов⁴⁹, возможно, например, образование двух $d_{\pi} - p_{\pi}$ -связей $d_{x^2-y^2}$ и d_z^2 -орбиталями фосфора и *p*-орбиталями лигандов^{50, 51}.

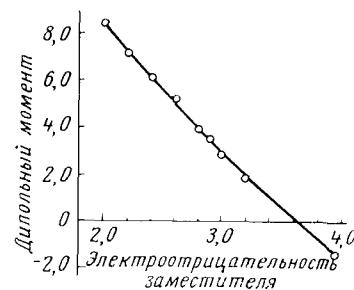


Рис. 2. Изменение дипольного момента молекулы Y_3PO в зависимости от электроотрицательности заместителя Y

В табл. 2 приведены значения энергии диссоциации и кратности связей для некоторых соединений $\text{PO}\Gamma_3$ ^{21, 52}.

ТАБЛИЦА 2
Энергия диссоциации и кратности связей соединений $\text{PO}\Gamma_3$

Г	$E, \text{ ккал/моль}$	Кратность $\text{P} - \text{O}$	$E, \text{ ккал/моль}$	Кратность $\text{P} - \Gamma$
	$\text{P} - \text{O}$			
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 энергии диссоциации и кратностей связей для некоторых соединений $\text{PO}\Gamma_3$ ^{21, 52}.

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

* Для гипотетической молекулы H_3PO , рассчитанной методом MO, найдена тройная связь $\text{P} - \text{O}$, предполагается участие в связи *d*-орбиталей атома фосфора⁴⁵.

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_{π} -орбиталями атома P, ортогональными по отношению к орбиталям, используемым в связи $P=O$ ⁴⁴.

Вопрос о характере участия d -орбиталей центрального атома в связях не является однозначно решенным. В работе⁵⁵ методом MO 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 можно объяснить влиянием электротрицательного 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 $p_{\pi}-d_{\pi}$ -взаимодействий⁵⁶⁻⁵⁹.

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 сообщении⁶⁰ 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^{22, 23, 27, 39, 55}, это направление требует дальнейших исследований.

При замене атома кислорода в соединениях $\rightarrow P=O$ 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 соединений⁶¹. Длина связи $P-Cl$ увеличивается при переходе от $POCl_3$ к $PSCl_3$ ⁶²⁻⁶⁴.

Влияние заместителей на связь $P=O$ сводится, вероятно, в основном к индуктивному влиянию^{65, 66}.

Влияние $d_{\pi}-p_{\pi}$ -сопряжения атома фосфора с заместителем на связь $P=O$, как указано ранее, незначительно. В работах Белла и сотр.⁶⁷ показано, что частоты колебания связи $P=O$ в ИК-спектрах и спектрах комбинационного рассеяния находятся в линейной зависимости от величины электротрицательности других заместителей у фосфора. Некоторые авторы рассматривают частоты колебаний как функции констант Тафта σ^* ^{68, 69}, характеризующих индуктивный и мезомерный эффект заместителей, а также вводят в уравнения константы, характеризующие электронное экранирование ядра фосфора⁷⁰. Силовые постоянные связи

$P=O$ находятся в линейной зависимости от рассчитанных значений энергий π -связи⁷¹; 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^{72, 73}, 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, μ — дипольный момент связи.

Отсутствие характеристичности полос колебания связи PO для ряда замещенных соединений с фосфорильной связью отмечено и в работе⁷⁴. 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 π -заряда на атомах азота (+0,187) и серы (-0,004)⁷⁵ 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 соединений⁶¹.

ТАБЛИЦА 4
Силовые постоянные связей $P-X$ в зависимости от вида гибридизации АО

Силовая постоянная	pd	p	sp^3	sp^2
K_{P-H}		3,40 ^a	3,30 ^b	3,59 ^b
K_{P-CH_3}		2,77 ^c	3,05 ^d	—
K_{P-F}	4,52 ^e	5,19 ^ж	6,34 ^з	6,38 ^е
K_{P-Cl}	1,63 ^и	2,36 ^к	2,66 ^л	2,78 ^и
K_{P-Br}		1,84 ^м	2,66 ^н	
K_{P-OCH_3}		3,37 ^о	4,87 ^п	

Соединения;

$^a PH_3$, $^b BH_3 \cdot PH_3$, $^c H_2PF_4$, $^d RP(CH_3)_3$, $^e SP(CH_3)_3$, $^f OP(CH_3)_3$, $^g PF_5$, $^h POF_3$, $^i OPF_3$, $^j PCl_5$, $^k PCl_3$, $^l SPCl_3$, $^m MPBr_3$, $^n SPBr_3$, $^o P(OCH_3)_3$, $^p OP(OCH_3)_3$.

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^{61, 76, 77}.

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 Зингаро⁷⁸ 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. Предложено⁷⁹ разделить тиофосфорильные соединения на различные группы с заместителями сильно электроотрицательными и менее электроотрицательными. Внутри групп закономерность изменения силовой постоянной связи Р—S объясняется механическим взаимодействием с Р—X-валентными колебаниями, что совпадает с выводами работы⁷⁶. При сравнении же соединений с сильно отличающимися по электроотрицательности заместителями следует рассматривать как причину изменения колебания Р—S изменение электроотрицательности, и это совпадает с выводами Зингаро. Таким образом, как и в случае фосфорильных молекул, для тиофосфорильных соединений положение полосы Р—S определяется природой ближайшего окружения атома Р⁸⁰⁻⁸³.

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 Р—O и тиофосфорильной Р—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 Р=O или Р=S: чем электроотрицательнее заместитель, тем сильнее он «оттягивает» электроны π -связи группы Р=O или Р=S и тем больше становится экранирование фосфора.

В итоге строение молекул типа XYZЭ(O) с оксогруппировками связано с наличием в группе Э—O координационных связей, обратным путем накладывающихся на σ -связь. Осуществление sp^3d -гибридизации представляется маловероятным. В молекуле Г₃РО возможно $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействие атомов Р и Г.

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

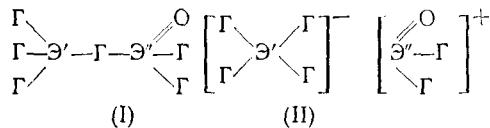
III. ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА ОКСОГАЛОГЕНИДОВ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Особенности строения молекул с оксогруппировками определяют их поведение по отношению к другим соединениям. Реакционная способность таких молекул, проявляющаяся в многочисленных реакциях и подробно разобранная, например, для фосфороганических соединений⁴⁰⁻⁴⁴, определяется свойствами молекулярных и атомных несвязывающих орбиталей. Нуклеофильное замещение у атома Р происходит с разрывом одной из четырех связей Р, по которой электронная плотность наименьшая. Электрофильные реагенты взаимодействуют с фосфорильным атомом O, который характеризуется наибольшим значением величины МЭ—электрофильной сверхделокализуемости⁸⁴. В молекулах XYZЭO атом O(S), а также атомы XYZ кроме молекулярных орбиталей имеют атомные несвязывающие орбитали с парами электронов, которые могут принимать участие в образовании связей^{85, 86}. Возможность их участия во взаимодействии с молекулами-акцепторами зависит от факторов, разобраных выше, причем, взаимное влияние гибридных молекулярных и атомных орбиталей определяет донорные свойства этих молекул^{87, 88}.

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

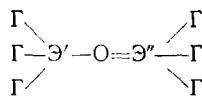
схемы взаимодействия между молекулами, содержащими группировки PO , SO , SeO , PS , с различными акцепторами (например, хлоридами элементов III—V групп).

1. Донорно-акцепторная связь осуществляется за счет свободных электронных пар атома галогена^{89–96}:



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

2. Донором является кислород оксогруппировки^{97–109} *:



Взаимодействие по схеме 1 протекает значительно реже и обусловливается 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 $\text{XYZ}\text{E}'\text{O}$, оказывая индуктивное влияние на связь $\text{E}'\text{O}$, 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 $\text{P}=\text{O}$. «Оттягивающая» 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 заместителей¹¹¹.

Влияние центрального атома на свойства молекул $\text{XYZ}\text{E}'\text{O}$ могло бы быть непосредственно связано с возможностью и степенью участия в связи $\text{E}'\text{O}$ d -орбиталей — увеличение участия d -орбиталей центрального атома в связи должно приводить к снижению донорных свойств молекулы. POCl_3 обладает донорными свойствами, кислород в молекуле VOCl_3 не имеет таковых, а молекулы переходных элементов TiOCl_2 , MoOCl_2 и др. обладают ярко выраженными акцепторными свойствами^{112, 113}.

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 F_3NO , объяснение с точки зрения формального заряда центрального атома наиболее убедительно¹¹⁴.

Исследование комплексообразующей способности POCl_3 ⁸⁹, SeOCl_2 ¹¹⁵, CH_3COCl ^{116–120}, SOCl_2 ¹²¹ дало возможность провести сравнение донор-

* В работе¹¹⁰ обсуждается возможность электростатического взаимодействия благодаря большой полярности фосфорильной группы $\text{P}=\text{O}$.

ных свойств молекул POCl_3 , SeOCl_2 , CH_3COCl , SOCl_2 по отношению к таким акцепторам, как AsCl_3 , SnCl_4 , TiCl_4 ⁹⁷. 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, C значения электроотрицательности 2,1; 2,4; 2,5; 2,5 соответственно. Увеличение электроотрицательности увеличивает порядок связи Э—O, уменьшая донорную способность кислорода.

Имея в виду рассмотренное ранее индуктивное влияние заместителей на центральный атом в молекулах XYZEO(S) и возникновение на центральном атоме положительного заряда, можно предположить наличие акцепторных свойств у таких молекул. Действительно, как указано в работе⁹⁷, 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 SeOCl_2 — CCl_4 , CH_3COCl — SiCl_4 , SOCl_2 — SiCl_4 , где, по их мнению, молекулы оксохлоридов выступают в качестве акцепторов, а молекулы CCl_4 , 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 SeOCl_2 , CH_3COCl , 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 POCl_3 — ZrCl_4 , PSCl_3 — NbCl_5 характеризуются образованием в них комплексных соединений^{124—128}, в смесях PSCl_3 — ZrCl_4 , PSCl_3 — NbCl_5 соединений не образуется^{129—131} — 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^{132—134}.

Исследование диаграмм состояния систем POCl_3 — ECl_3 (ECl_4 , ECl_5) методом термического анализа позволило установить в таких системах наличие комплексных соединений обычно состава 1:1, реже 1:2 и 2:1^{135—151}. Интересно, что аналогичные соединения получаются и в системах, образованных двумя соединениями с оксогруппировками — POCl_3 , с одной стороны, хлорокиси молибдена, вольфрама¹¹², титана¹¹³ — 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^{122, 123}.

дивидуальном состоянии, они растворяются в четыреххлористом углероде, нитробензоле, менее растворимы в бензоле. Растворение в нитробензоле сопровождается лишь незначительной диссоциацией, устойчивость 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 O-координации^{107, 153–162}, однако для некоторых двойных соединений с хлоридами элементов III группы — бора, алюминия, галлия и железа^{94–96, 104} вопрос о виде координации является спорным.

Основные выводы относительно строения этих соединений были сделаны на основании изучения их ИК-спектров. Можно себе представить, что смещение электронной плотности от связи Э=О к М (схема 2, стр. 985) приводит к увеличению электроотрицательности атома фосфора, влияющей на смещение электронной плотности по связи Э—Cl — в

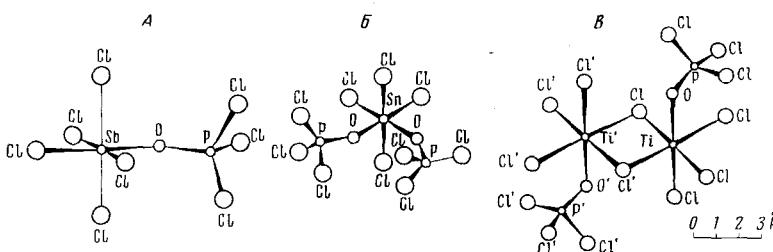


Рис. 3. Строение соединений $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$, $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$, $(\text{TiCl}_4 \cdot \text{POCl}_3)_2$

ИК-спектре при этом происходит понижение частоты колебания по связи Э=О и увеличение частоты колебания Э—Cl. Вновь возникающая связь М—O, как правило, не проявляется в спектре, по-видимому, из-за малой ее электронной плотности¹⁰². С другой стороны, образование связи Э—Cl должно приводить к незначительному смещению полосы поглощения колебания Э=O, но к уменьшению частоты колебания по связи Э—Cl, что и было установлено при исследовании комплексных соединений нитрозилгалогенидов^{163–165}. Трудности, возникающие при съемке спектров этих гидролизующихся веществ, не дают возможности сделать однозначные выводы на основе полученных результатов.

Данные рентгеноструктурного анализа, полученные для соединений $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ ¹⁵⁶, $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$ ¹⁵⁷, $\text{TiCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$ ¹⁵⁸, позволили однозначно установить наличие в них O-координации. На рис. 3 приведена схема расположения атомов в этих соединениях. Межатомные расстояния донорно-акцепторной связи М—O составляют: Ti—O 2,10 Å, Sb—O 2,18 Å, Sn—O₁ 2,25 Å, Sn—O₂ 2,30 Å (для соединения состава 1 : 2); образование связи M—O почти не изменяет длину связи P—O, которая составляет 1,46 Å для соединения с TiCl_4 , 1,46 для $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$, 1,41 и 1,49 Å для соединения с оловом (длина связи P—O — 1,45 Å для молекулы POCl_3) и незначительно увеличивает угол ClPCl (на 3–4°)*.

Проведенные исследования спектров ЯМР комплексного соединения $\text{TiCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$ (³¹P) позволили установить увеличение величины химического 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 $\text{Mg}(\text{PO}_2\text{Cl}_2)$ (POCl_3) среднее расстояние P—O в POCl_3 составляет 1,42 Å, молекулы слабо деформированы¹⁶⁶.

ядра Р в комплексном соединении и уменьшении степени π -перекрывания по связи Р=О¹⁰⁷.

Изучение спектров ЯКР ³⁵Cl для комплексных соединений, образованных хлоридами сурьмы, железа, титана¹⁶⁷, позволило проследить тип химической связи, сравнивая состояния групп РCl₃ в свободной молекуле РОCl₃ и в комплексе, причем была оценена величина сдвига полос в спектре

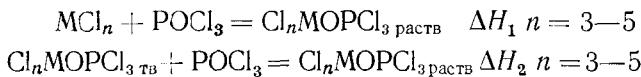
$$\Delta\varphi = -\Delta I - \Delta\pi - \Delta(\alpha\sigma)$$

где I — степень ионного характера данной связи, π — степень π -характера связи, α, σ — степень s - и d -гибридизации связи.

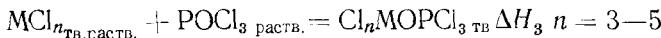
Состояние группы РCl₃ в молекуле РОCl₃ и в комплексе почти не меняется, так что полученные смещения частот могут быть связаны с изменением ΔI -ионного характера связи. Полученные экспериментальные данные по смещению частот в спектрах ЯКР ³⁵Cl комплексных соединений позволили установить, что значение ΔI , характеризующее смещение электронного заряда от хлора к фосфору при образовании комплекса, меняется в ряду SbCl₅>FeCl₃>SnCl₄>TiCl₄.

Донорно-акцепторная связь М—O устойчива, соединения существуют в расплаве и в парообразном состоянии. Вычисленные теплоты диссоциации соединений (ΔH , ккал/моль) составляют для ZrCl₄·POCl₃ 24,3 ккал/моль¹³¹, TiCl₄·POCl₃ 23,3 ккал/моль¹⁶⁸, FeCl₃·POCl₃ 18,2 ккал/моль¹⁶⁹, BC₃·POCl₃ 17,9 ккал/моль¹⁵¹, AlCl₃·POCl₃ 28,4 ккал/моль¹⁷⁰, GaCl₃·POCl₃ 22,6 ккал/моль^{171, 172} и могут энергетически характеризовать донорно-акцепторную связь. Непосредственной характеристикой образующейся донорно-акцепторной связи может служить калориметрическое изучение реакций между донорами и акцепторами^{111, 171}.

В работе¹⁷¹ 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 (ΔH_1), сольватации (ΔH_2) в РОCl₃ и теплот донорно-акцепторного взаимодействия

Хлорид-акцептор	$-\Delta H_1$	Сольват	$-\Delta H_2$	$-\Delta H_3$
SbCl ₅	17,9	Cl ₅ SbOPCl ₃	0,8	17,1
TiCl ₄	20,7	Cl ₄ Ti(OPCl ₃) ₂ Cl ₄ TiOPCl ₃	-1,7 -2,7	22,4
SnCl ₄	20,2	Cl ₄ Sn(OPCl ₃) ₂	-2,1	22,3
FeCl ₃	15,0	Cl ₃ FeOPCl ₃	1,7	13,3
BCl ₃	9,4	Cl ₃ BOPCl ₃	1,5	7,9
AlCl ₃	16,6	Cl ₃ AlOPCl ₃	—	—
CaCl ₃	11,0	Cl ₃ GaOPCl ₃	0,8	10,2

Как видно из табл. 5, минимальное значение ΔH_3 характерно для хлоридов элементов III группы, вопрос о характере координации в которых является спорным, общая закономерность связана с увеличением электроположительности атома металла-акцептора.

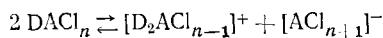
Авторы¹¹¹ указывают, однако, на относительность получаемых при калориметрических исследованиях результатов, так как на донорно-акцепторное взаимодействие накладывается ряд вторичных факторов, например изменение структуры акцептора и донора и др.

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 растворах¹⁰² указывают на сильное межмолекулярное взаимодействие между POCl_3 и галогенидом металла. Выделение твердых аддуктов из растворов обычно затруднено из-за их склонности к переохлаждению¹⁷³ или из-за малой скорости реакции между компонентами⁸⁹. Состав растворов сложен и характеризуется существованием комплексных ионов¹⁷⁴⁻¹⁷⁹.

Ионизация комплексных соединений в растворах обычно связана с ионизацией связи $M-G$ и сохранением донорно-акцепторной связи $MO...P$.

Общая схема ионизации¹⁸⁰:



При изменении доноров общая тенденция сводится к увеличению степени ионизации соединений в растворе с увеличением донорной силы доноров¹⁸¹⁻¹⁸³.

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 растворах¹⁷³:



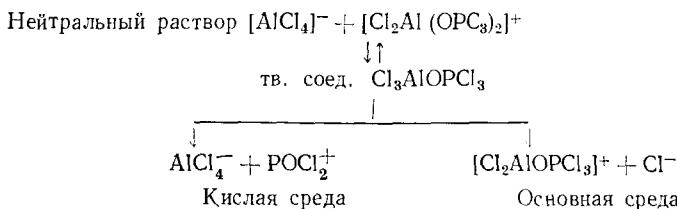
Предлагаемая авторами схема предполагает взаимодействие компонентов, связанное с O -координацией. Электролиз растворов комплексов POCl_3 , PSCl_3 с хлорным железом в нейводных растворителях подтвердил существование железа как в катионной, так и в анионной форме¹⁸⁴.

Рассмотрение строения растворов смесей $\text{AlCl}_3-\text{POCl}_3$ проводится с точки зрения возможности осуществления одновременно O - и Cl -координации^{173, 185}.

Образование такого комплекса можно представить, если рассмотреть распад димера Al_2Cl_6



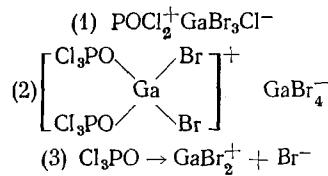
Схема строения раствора хлористый алюминий — хлорокись фосфора представляется следующим образом:



Двойственный характер O- и Cl-координации для растворов хлористого алюминия в хлорокиси фосфора подтвержден и в работах¹⁸⁶⁻¹⁸⁸ — с одной стороны, существует сольватированный O-координированный комплекс, с другой — ион AlCl_4^- , причем образование его происходит двумя путями:

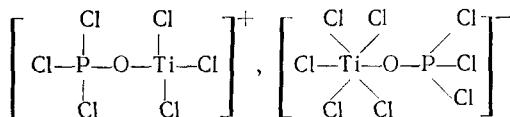
- 1) $\text{AlCl}_3 + \text{POCl}_3 \rightarrow \text{AlCl}_4^- + \text{POCl}_2^+$
- 2) $4\text{AlCl}_3 + 6 \text{POCl}_3 \rightarrow 3 \text{AlCl}_4^- + [\text{Al}(\text{POCl}_3)_6]^{3+}$

Исследование смешанных соединений в растворах $\text{GaBr}_3 \cdot \text{POCl}_3$ позволило предположить наличие трех возможных путей ионизации с образованием следующих продуктов¹⁸⁹:



Авторы¹⁸⁹ 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 ионов¹⁷⁹:



При изучении растворов различных донорно-акцепторных пар (GeCl_4 — акцептор) в хлорокиси фосфора в растворе установлено наличие ассоциатов, в состав которых входит анион $[\text{GeCl}_6]^{2-}$ ¹⁹⁰.

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 $\text{GeCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$, $\text{SiCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$ ^{191, 192}, $\text{SeOCl}_2 \cdot \text{AsCl}_3$ ¹⁹³, причем степень отклонения от законов идеальных растворов пропорциональна донорной способности донора (и силе акцептора). Так, систему $\text{VOCl}_3 \cdot \text{TiCl}_4$ ^{194, 195} можно считать идеальной, что соответствует уменьшению донорной способности в ряду $\text{POCl}_3 \cdot \text{SeOCl}_2 \cdot \text{VOCl}_3$.

При переходе от POCl_3 к PSCl_3 , как уже отмечалось, происходит уменьшение донорной способности связи $\text{P}-\text{S}$, но в растворе имеется межмолекулярное взаимодействие $\text{PSCl}_3 \cdot \text{SiCl}_4$, обеспечивающее отклонение от идеальных растворов, но меньшее, чем в случае $\text{POCl}_3 \cdot \text{SiCl}_4$ ¹⁹⁶.

ЛИТЕРАТУРА

- V. Gutmann, Halogen Chem., London — New-York, Acad. Press, 1967.
- G. D. M. Katz, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3843 (1949).
- A. E. V. Arkel, Ztschr. anorg. allg. Chem., **141**, 289 (1924).
- Я. Г. Горощенко, Химия ниobia и тантала, Киев, «Наукова думка», 1965.
- H. Doood, Engl. pat. 325440 (1929); C., **1930**, I, 3476.
- Ю. К. Воронько, П. В. Кротова, Ж. прикл. спектр., **10**, 244 (1969).
- J. Egner, J. Appl. Phys., **39**, 6120 (1968).
- N. Blumenthal, E. Ellis, J. chem. Phys., **48**, 5726 (1968).
- F. Collier, C. r., **C267**, 1605 (1968).
- A. Heller, Appl. Phys. Letters, **9**, 106 (1966).
- A. Lempiski, H. Heller, Там же, **9**, 108 (1966).
- N. V. Sidgwick, The electronic Theory of Valency, Oxford, 1927.
- H. Siebert, Ztschr. anorg. allg. Chem., **275**, 210 (1954).
- C. P. Smyth, J. Am. Chem. Soc., **60**, 183 (1938).
- G. M. Phillips, J. S. Hunter, L. E. Sutton, J. Chem. Soc., **1945**, 146.
- W. Moffit, Proc. Roy. Soc., **A200**, 409 (1950).
- A. F. Wells, J. Chem. Soc., **1949**, 55.
- H. Siebert, Ztschr. anorg. allg. Chem., **273**, 170 (1953).
- J. Duchesne, Mem. acad. Belg., **26**, 1 (1952).
- В. А. Шляпочников, О. Г. Струков, С. С. Дубов, Л. Н. Шитов, Ж. неорг. химии, **29** (1969).
- L. Jensovsky, Ztschr. Chem., **2**, 334 (1962).
- C. A. Coulson, Nature, **221**, 1106 (1969).
- K. A. R. Mitchell, Chem. Rev., **69**, 157 (1969).
- R. E. Rundle, Rec. Chem. Progr., **23**, 195 (1962).
- D. P. Craig, I. Thirunamachandran, Proc. Roy. Soc., (A) **303**, 233 (1968).
- D. R. Boyd, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., **46**, 910 (1967).
- B. C. Webster, J. Chem. Soc., (A), **1968**, 2909.
- F. A. Gianturco, Там же, (A), **1969**, 1293.
- D. P. Craig, A. MacColl, R. S. Nyholm, L. Orgel, L. E. Sutton, Там же, **1954**, 332.
- D. P. Craig, Там же, **1959**, 997.
- H. H. Jaffe, J. Phys. Chem., **58**, 185 (1954); Усп. химии, **26**, 1060 (1957).
- J. S. Dewagirid., J. Chem. Phys., **33**, 636 (1960).
- Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, Госхимиздат, М., 1946.
- F. A. Cotton, J. Chem. Phys., **35**, 228 (1961).
- D. P. Craig, C. Zaili, Там же, **37**, 601 (1962).
- D. W. Cruickshank, J. Chem. Soc., **1961**, 5486.
- G. C. Chander, T. Thirunamachandran, J. Chem. Phys., **49**, 3640 (1968).
- G. C. Chander, T. Thirunamachandran, Там же, **47**, 1192 (1967).
- H. Marsmann, J. R. Van-Wazer, J. Chem. Soc., (A), **1970**, 1966.
- Р. Хадсон, Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений, «Мир», М., 1967.
- E. L. Wagner, J. Chem. Phys., **37**, 751 (1962).
- E. L. Wagner, J. Am. Chem. Soc., **85**, 161 (1963).
- Н. А. Лошадкин, в книге Р. О. Брайан, «Токсичные эфиры кислот фосфора», «Мир», М., 1964, стр. 456.
- Р. О. Брайан, Токсичные эфиры кислот фосфора, «Мир», М., 1964.
- H. Marsmann, L. C. D. Grootenhuis, L. I. Schaadt, J. Van-Wazer, J. Am. Chem. Soc., **92**, 6107, 1970.
- M. M. P. Mauret, J. P. Fayet, C. r., **65**, 265 (1967).
- M. M. P. Mauret, J. P. Fayet, J. Chim. Phys., **65**, 549 (1968).
- G. Robinet, J. P. Fayet, J. Chim. Phys. et phys. chim. biol., **66**, 459 (1969).
- Дж. Ван-Везер. Фосфор и его соединения, ИЛ, М., 1962.
- C. F. Kimball, J. Chem. Phys., **8**, 188 (1940).
- A. Müller, O. Glemser, E. Nicke, Ztschr. anorg. allg. Chem., **347**, 275 (1966).
- E. R. Lippincott, R. Schroeder, J. Am. Chem. Soc., **71**, 5171 (1956).
- S. R. Hartly, W. S. Holmes, Quart. Rev., **17**, 204 (1963).
- K. Мортимер, Теплоты реакций и прочность связей, «Мир», М., 1964.
- L. S. Bartell, L. S. Su, Inorg. Chem., **9**, 1903 (1970).
- E. A. Elsworth, S. G. Frankiss, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3516 (1963).
- M. Dixon, H. D. Jenenskis, J. A. S. Smith, Trans. Faraday Soc., **63**, 2852 (1967).
- E. A. Lucken, M. A. Whitehead, J. Chem. Soc., **1961**, 2459.
- M. A. Whitehead, J. Chem. Phys., **36**, 3006 (1962).
- 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. Tannenbaum, 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. Маяниц, *Усп. химии*, **30**, 846 (1961).

81. R. A. Chittenden, L. C. Thomas, *Spectrochim. acta*, **20**, 1679 (1964).

82. А. Ф. Васильев, Докт. диссерт., ИНЭОС, 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. Янмиирский, 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. Groeneweld, A. P. Zuur, *Inorg. and Nucl. Chem.*, **8**, 241 (1958).

97. J. C. Sheldon, S. X. Tugue, *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. Smitkamp, 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. Klauber, *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-Coehring, *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. Groeneweld, *Rec. trav. chim.*, **75**, 594 (1956).

111. I. Lindqvist, M. Zackrisson, *Acta chem. Scand.*, **14**, 453 (1960).

112. И. А. Глухов, С. С. Елисеев, *Ж. неорг. химии*, **13**, 367 (1968).

113. K. Dehnivke, *Ztschr. anorg. allg. chem.*, **309**, 266 (1961).

114. A. B. Burg, W. E. Meeke, *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. Grunwood, R. Wade, Там же, **1956**, 1527.

121. H. Heest, *Ztschr. anorg. Chem.*, **254**, 37 (1957).

122. H. M. Аллатова, 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. Д. М. Грюен, Й. И. Катц, 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. М. Baudler, G. Fricke, Ztschr. anorg. allg. Chem., **339**, 262 (1965).

134. W. L. Drissen, W. L. Groeneweld, 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. Simpons 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. Н. Орреттап, 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. Groenveld, J. N. Spronken, 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. Tuggee, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4775 (1958).

162. M. Zackrisson, K. I. Alden, Acta chem. Scand., **14**, 994 (1960).

163. H. Gerdung, J. Phys., **15**, 406 (1954).

164. В. Н. Филимонов, Д. С. Быстров, А. Н. Теренин, Оптика и спектроск., **3**, 480 (1957).

165. H. Gerdung, 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. Dadape, 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. Baaaz, 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. Baaaz, V. Gutmann, Monatsh. Chem., **92**, 272 (1961).

180. V. Gutmann, J. Jmhof, 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, С. г., **C268**, 44 (1969).
191. Т. Д. Соколова, Л. А. Нисельсон, Г. В. Серяков, Ж. неорг. химии, **5**, 1138 (1960).
192. Г. Г. Девятых, Н. Х. Аглиулов, ЖФХ, **42**, 2071 (1968).
193. Е. П. Паремузов, 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. Gerdung, Ztschr. anorg. allg. Chem., **360**, 213 (1968).

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