

ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА*В. В. Зверев, Ю. П. Кипяев*

Рассмотрено применение метода фотоэлектронной спектроскопии для исследования электронного и пространственного строения органических соединений фосфора. Спектры соединений двух-, трех- и четырехкоординированного фосфора интерпретированы в приближении теоремы Купманса. Основное внимание уделено выяснению состава верхних занятых орбиталей. Изучено проявление $n-\pi$ - и $n-p$ -взаимодействий в фотоэлектронных спектрах этих соединений.

Библиография — 104 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|------|
| I. Введение | 1515 |
| II. λ^3 -Фосфорины | 1517 |
| III. Соединения трехкоординированного фосфора | 1522 |
| IV. Соединения четырехкоординированного фосфора | 1533 |

I. ВВЕДЕНИЕ

Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС) представляет собой уникальный метод, позволяющий установить последовательный ряд потенциалов ионизации молекул. Первые сообщения о том, что ФЭС-спектр содержит информацию о наборе потенциалов ионизации, сделали Вилесов, Курбатов и Теренин¹ и Тернер² более десяти лет назад, но период наиболее интенсивного развития метода охватывает последние пять лет. Несколько ранее разработан метод рентгеновской (фото) электронной спектроскопии, позволяющий определить энергию связи электронов на внутренних невалентных уровнях³, однако обзор сведений по применению этого метода для исследования фосфорорганических молекул не входит в тему данной работы.

В настоящем обзоре рассмотрено применение метода ФЭС для исследования состава верхних занятых молекулярных орбиталей и пространственного строения фосфорорганических соединений. Фотоэлектронные спектры соединений фосфора получены многими группами исследователей, и к настоящему времени число изученных соединений довольно велико.

Метод ультрафиолетовой ФЭС, описанный в ряде обзоров и монографий, например,⁴⁻⁹, прочно вошел в органическую химию. Наиболее важные результаты получены методом ФЭС при изучении $\pi-\pi$ -взаимо-

действия в сопряженных и несопряженных молекулах с π -связями^{10, 11}, π — σ -смешивания орбиталей в неплоских молекулах^{12, 13}, проблемы π — σ -разделения в плоских сопряженных системах^{14, 15}, n — n -взаимодействия неподеленных электронных пар (НЭП)¹⁶ и n — π -взаимодействия НЭП с ненасыщенным фрагментом молекулы^{17–20}. Большой интерес вызывает возможность изучения методом ФЭС пространственного строения сопряженных молекул^{16–21}, стерических препятствий сопряжению^{17–20} и конформационных равновесий^{16, 21}. В ряде работ метод ФЭС применен для исследования реакционной способности^{22–25}.

Информация, получаемая методом ФЭС, велика и разнообразна. Пороговое значение тока ионизации дает адиабатические потенциалы Π_m^a , представляющие собой разность энергий молекулы и иона, находящихся в нулевом колебательном состоянии. По максимальному изменению тока ионизации, которое соответствует наиболее вероятному ионизационному переходу, можно определить вертикальные потенциалы Π_m^b .

Интерпретация экспериментальных данных, получаемых методом ФЭС, наиболее проста и удобна в приближении теоремы Купманса^{26, 30}, согласно которой Π_m^b равняются энергиям (с противоположным знаком) соответствующих молекулярных орбиталей:

$$\Pi_m^b = -\varepsilon_m. \quad (1)$$

В приближении теоремы Купманса потенциал ионизации Π (ψ_m) можно рассматривать как энергию ионизации электрона с занятой орбитали (ψ_m). При сопоставлении опытных значений Π_m^b с вычисленными энергиями орбиталей ($-\varepsilon_m$) также используются соотношения вида

$$\Pi_m^b = a + b(-\varepsilon_m), \quad (2)$$

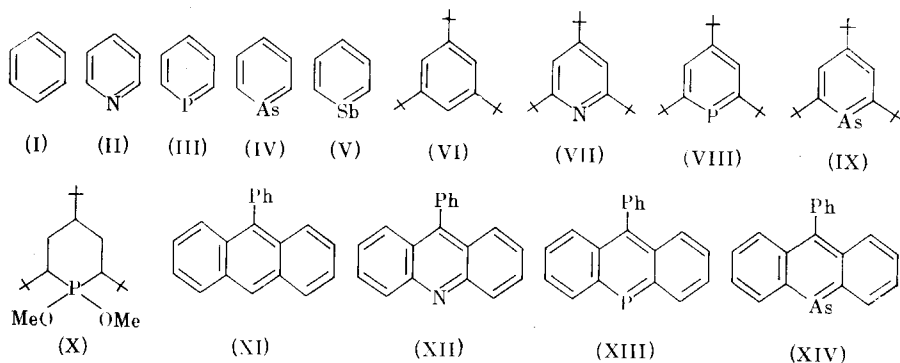
получившие название ослабленной формы теоремы Купманса^{31, 32}.

Однако не менее ценны и эмпирические способы интерпретации данных ФЭС, основанные на определенной характеристичности полос в спектре. Так, НЭП атомов кислорода, серы и галогенов дают в ФЭС-спектре специфические узкие полосы, тогда как делокализация НЭП, в частности их участие в n — π -взаимодействии, приводит к уширению полос и изменению их формы⁵. При выбивании электронов НЭП азота³³ и фосфора³⁴ получаются широкие полосы (разность между Π_1^b и Π_1^a в этом случае составляет $\sim 0,5$ эв), что связано как с участием НЭП этих атомов в связывании, так и с изменением геометрии иона при ионизации. Верхние π -орбитали сопряженных систем дают узкие полосы с разрешенной колебательной структурой⁵. Интенсивность полос зависит как от природы атома, на котором преимущественно локализована соответствующая орбиталь, так и от доли вклада в нее s - и p -электронов³⁵.

При интерпретации данных ФЭС используют закономерности в ряду родственных соединений, сопоставляют спектры исследуемого соединения и его перфторированного аналога³⁶, учитывают зависимость интенсивности полосы от степени вырождения орбиталей³⁷ и от энергии ионизирующего излучения³⁸, принимают во внимание спин-орбитальное и янтеллеровское расщепление полос^{37, 39}. Перечисленные приемы позволяют во многих случаях достаточно однозначно интерпретировать ФЭС-спектр, определить энергию орбиталей и характер их взаимодействия.

II. λ^3 -ФОСФОРИНЫ

Фотоэлектронные спектры λ^3 -фосфорина и его производных



получены и интерпретированы группами Шафера⁴⁰⁻⁴⁵ и Хейльброннера⁴⁶. Расположение молекулярных орбиталей в λ^3 -фосфорине установлено на основе сопоставления с расчетами *ab initio*⁴⁶ и методом полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ППДП/2)^{40, 41} и подтверждено данными о ПИ в рядах родственных соединений⁴³⁻⁴⁵ (рис. 1, табл. 1).

При введении гетероатома в молекулу бензола верхняя вырожденная орбиталь бензола $1e_{1g}(\pi)$ расщепляется на две орбитали — типа $b_1(\pi)$ и типа $a_2(\pi)$, в соответствии с группой симметрии C_{2v} замещенной молекулы. Поскольку атомный коэффициент орбитали $a_2(\pi)$ в положении замещения равен нулю, то эта орбиталь должна быть мало подвержена влиянию заместителя (см. рис. 2). В отличие от $a_2(\pi)$, орбиталь $b_1(\pi)$ не имеет узла в положении замещения, и ее энергия должна существенно зависеть от природы заместителя. В приближении метода Хюккеля изменение энергии орбитали $b_1(\pi)$ определяется произведением квадрата атомного коэффициента в положении замещения и кулоновского интеграла гетероатома $\Delta\alpha_x$.

$$\Delta\epsilon(b_1(\pi)) = [C_{b_1(\pi), x}]^2 \cdot \Delta\alpha_x. \quad (3)$$

Из карты распределения электронной плотности в орбиталях $b_1(\pi)$ и $a_2(\pi)$ молекулы λ^3 -фосфорина следует также отсутствие заряда на атоме фосфора в орбитали $a_2(\pi)$ ⁴⁷.

В молекуле пиридина энергия орбитали $a_2(\pi)$ находится выше энергии орбитали $b_1(\pi)$, поскольку атом азота более электроотрицателен по сравнению с углеродом и стабилизирует орбиталь $b_1(\pi)$. В отличие от молекулы пиридина, в λ^3 -фосфорине, а также в гетероциклических соединениях мышьяка (IV) и сурьмы (V), орбиталь $b_1(\pi)$ лежит выше $a_2(\pi)$ (см. рис. 1). Инверсия последовательности π -орбиталей в λ^3 -фосфорине по сравнению с пиридином и представляет собой основную проблему при интерпретации ФЭ-спектров этих соединений⁴⁰⁻⁴⁶. Существование инверсии орбиталей было всесторонне изучено и доказано несколькими способами. Инверсия последовательности π -орбиталей доказывается квантовохимическими расчетами λ^3 -фосфорина⁴⁶. Рассмотрим также эмпирические способы выяснения инверсии уровней и выводы об электронном строении молекулы λ^3 -фосфорина, которые следуют из этой инверсии. В ряду соединений (I) — (V) потенциалы ионизации орбиталей $b_1(\pi)$ коррелируют с потенциалами ионизации ПИ(X) ато-

ТАБЛИЦА 1

Вертикальные потенциалы ионизации λ^3 -фосфорин и их интерпретация

| Соединение | ПИБ, эВ | | | | | Ссылки |
|--|---------------------|---------------------|------------------------------|---------------------|---------------------|--------|
| λ^3 -Фосфорин | 9,2 $3b_1(\pi)$ | 9,8 $1a_2(\pi)$ | 10,0 $13a_1(\sigma, n)$ | 11,5 $8b_1(\pi)$ | 12,1 $2b_1(\pi)$ | 46 |
| 2,4,6-Три- <i>трет</i> -Бу-фосфорин | 8,0 π_1 | 8,6 π_2 | 8,6 n | 10,0 | | 40 |
| 9-Фенил-10-фосантрацен | 7,25 | 8,65 | 9,00 | 9,30 | 9,90 | 42 |
| 2-Фенил-1-фоснафталин | 7,65 | 8,40 | 8,9 | 9,4 | 9,8 | 44 |
| 2-Фенилнафталин | 7,75 | 8,30 | 8,95 | 9,3 | 9,95 | 44 |
| 10-Фенил-9-фосантрацен | 7,60 | 8,15 | 8,85 | 9,25 | 9,80 | 45 |
| 10-Фенилантрацен | 7,65 | 8,05 | 8,90 | 9,20 | 9,75 | 45 |
| 1,1-Диметокси-2,4,6-три- <i>трет</i> -Бу-фос- форин ⁴² | 6,7 $\pi_1(b_1)$ | 8,4 $\pi_2(a_2)$ | $\pi_3(a_2)$ | Ph | $\pi_4(b_1)$ | 43 |
| 1,1-Дибензил-2-фенил-1-фоснафталин | 6,0 | 7,90 | 8,8 | 9,4 | | 44 |
| | π_1 | π_2 | Ph, B _Z , π_3 | | | |

рине дестабилизированы по сравнению с соответствующими орбиталями в бензоле, то орбиталь $a_2(\pi)$ дополнительно стабилизируется. В работе⁴⁶ отмечено, что, согласно расчетам *ab initio*, в λ^3 -фосфоре наблюдается смещение электронной плотности с атома фосфора.

Инверсия последовательности расположения орбиталей в соединениях (I)—(V) и (VI)—(VIII) также была обнаружена при сопоставлении ПИ⁸ ($b_1(\pi)$) этих соединений с ПИ₁ гетеропроизводных антрацена⁴². Для антрацена и его производных вопрос о вырождении орбиталей и об их расположении после снятия вырождения (который является центральным для производных бензола) вообще отсутствует. В антра-

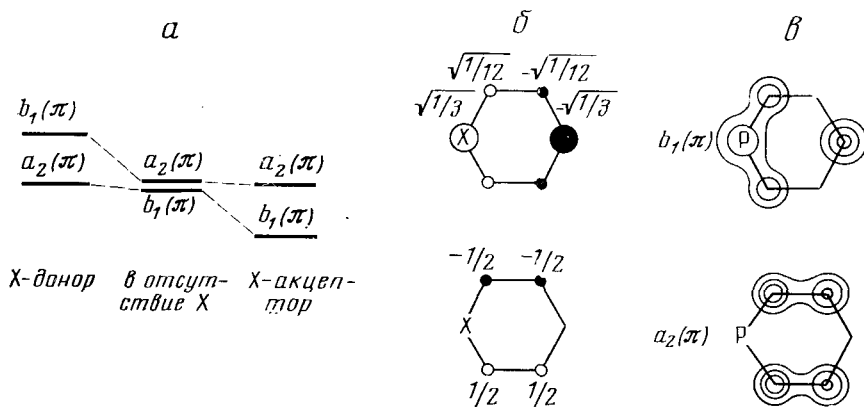
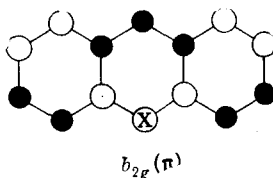


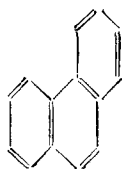
Рис. 2. Влияние заместителей X на относительное положение орбиталей $a_2(\pi)$ и $b_1(\pi)$ (а), схематическое изображение атомных коэффициентов этих орбиталей (б) и карты электронной плотности орбиталей $a_2(\pi)$ и $b_1(\pi)$ λ^3 -фосфорина (в)⁴⁷

цене верхняя заполненная орбиталь $b_{2g}(\pi)$ не вырождена, по энергии значительно выше последующих орбиталей, и ни на одном из атомов не имеет узла.

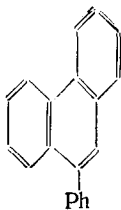


Как и орбиталь типа $b_1(\pi)$, эта орбиталь должна быть подвержена индуктивному влиянию гетероатома X (рис. 3).

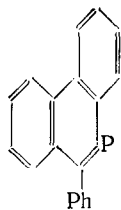
В ФЭ-спектрах соединений (XI)—(XIV) имеется отдельно расположенная полоса π -типа, однозначно определяющая величину ΠI_1^a . Инверсия последовательности орбиталей следует из того, что ΠI_1^a соединений (XI)—(XIV) коррелируют с величинами ΠI^a ($b_1(\pi)$) соединений (I)—(V) и (VI)—(IX), выбранными с учетом инверсии. Поскольку атомный коэффициент орбитали $b_{2g}(\pi)$ в положении замещения меньше, чем соответствующий коэффициент орбитали $b_1(\pi)$ в бензоле, то и диапазон изменения ΠI_1^a в соединениях (XI)—(XIV) существенно меньше, нежели в соединениях (I)—(V), (VI)—(IX) (рис. 3). Как и корреляционные соотношения (4), (5), эти данные также свидетельствуют о применимости соотношения (3) для описания зависимости энергии орбитали, не имеющей узла в положении замещения, от величины электроотрицательности гетерозаместителя.



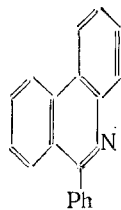
(XV)



(XVI)



(XVII)



(XVIII)

Обсуждая ФЭ-спектры соединений XV—XVIII, Шафер и др.⁴⁵ пришли к выводу о том, что электронное влияние атома фосфора и sp^2 -гибризованного атома углерода идентично, поскольку в отличие от азотсодержащего гетеропроизводного (XVIII), для 9-фенил- λ^3 -фосфенантрена (XVII) и 9-фенилфенантрена (XVI) верхние потенциалы ионизации оказываются весьма близкими (рис. 4). Столь же малы изменения потенциалов 2-фенилнафталина и при замещении атома углерода в положении 1 на фосфор⁴ (табл. 1). Однако исходные соединения, бензол и λ^3 -фосфорин, имеют различные ФЭ-спектры; замещение атома углерода на фосфор снимает вырождение, сдвигает потенциалы ионизации некоторых орбиталей, хотя и в значительно меньшей степени, чем при замещении на атом азота (рис. 4). Весьма незначительные изменения ΠI для π -орбиталей 9-фенилфенантрена и 2-фенилнафталина при замещении атома углерода на фосфор легко понять: π -орбитали в молекуле 9-фенилфенантрена существенно делокализованы, величины атомных коэффициентов отдельных орбиталей в положении замещения малы, и, согласно (3), соответствующие изменения энергии орбиталей и потенциалов ионизации должны быть незначительными.

При обсуждении ФЭ-спектра λ^3 -фосфорина был поднят вопрос о роли d -орбиталей. На основании заселенностей d -орбиталей, получен-

Рис. 3. Соотношение между величинами ПИ^a ($b_1(\pi)$) и ПИ^{b_1} : a — соединений (I)—(IV) и (XI)—(XIV); b — соединений (VI)—(IX) и (XI)—(XIV) ⁴²

Рис. 4. Корреляционная диаграмма потенциалов ионизации соединений (XV)—(XVIII) ⁴⁵

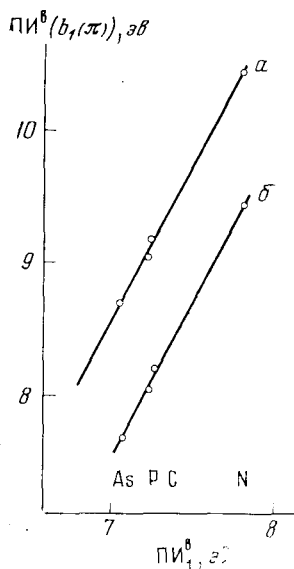


Рис. 3

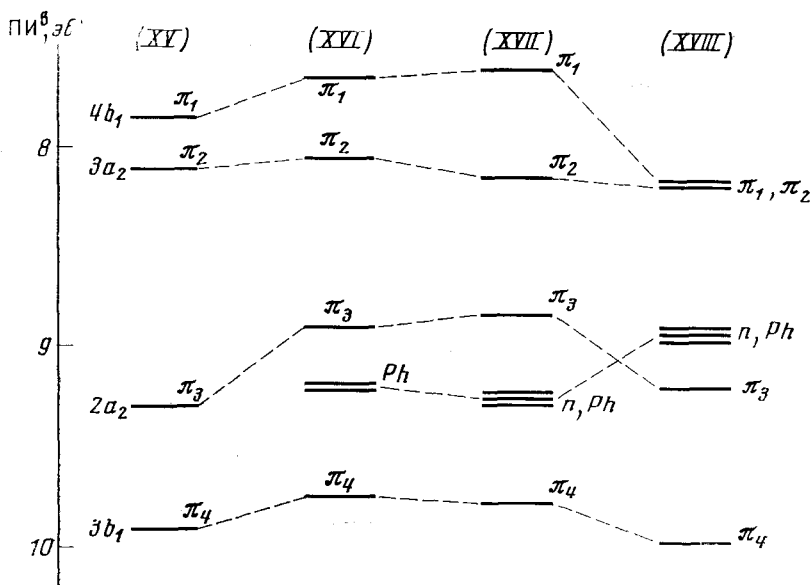


Рис. 4

ных путем расчета методом ППДП/2, Шафер и др. ^{40, 41} полагали, что при инверсии уровней $b_1(\pi)$ и $a_2(\pi)$ определенную роль играет дополнительная стабилизация уровня $a_2(\pi)$ за счет взаимодействия с вакантной $a_2(d_{x,y})$ -орбиталью. Однако превосходная корреляция ПИ^a ($b_1(\pi)$) с потенциалами ионизации гетероатомов $\text{ПИ}^a(\text{X})$ свидетельствует о том, что изменения ПИ^a ($b_1(\pi)$) в λ^3 -фосфорине определяются только электронодонорным характером фосфора. Кроме того, расчеты *ab initio* показывают ⁴⁵, что вычисленная последовательность орбиталей $b_1(\pi)$, $a_2(\pi)$ в λ^3 -фосфорине не зависит от включения в рассмотрение d -орбиталей. И тем не менее, рассматривая только индуктивное влияние атома

фосфора, приводящее к дестабилизации орбитали $b_1(\pi)$, очень трудно понять причину значительной стабилизации орбитали $a_2(\pi)$.

Рассмотрим потенциалы ионизации НЭП фосфора ($\text{ПИ}(n)$) в ФЭ-спектре λ^3 -фосфорина и его производных. В области 9,5—10 эв спектр λ^3 -фосфорина имеет две перекрывающиеся полосы (см. рис. 1). Поскольку первая из них имеет более острый пик, чем вторая, авторы⁴⁶ полагают, что орбитали $a_2(\pi)$ соответствует $\text{ПИ}_2^a = 9,8$ эв, а орбитали неподеленной пары $a_1(\sigma, n)$ соответствует $\text{ПИ}_3^a(n) = 10,0$ эв. В 9-фенил- λ^3 -фосфенантрене $\text{ПИ}^a(n)$ равен 9,25 эв⁴⁵, а в 1,3,5-три-*трет*-Ви- λ^3 -фосфоре $\text{ПИ}^a(n)$ уменьшается до 8,6 эв⁴³. Интересно, что во всех соединениях ряда (II)—(VI) (рис. 1) потенциалы ионизации орбиталей $a_2(\pi)$ и $a_1(\sigma, n)$ оказываются близкими и изменяются симбатно, а в ФЭ-спектрах соответствующие полосы плохо разрешены.

В отличие от λ^3 -фосфорина, электронное строение λ^5 -фосфоринов изучено методом ФЭС в меньшей степени. Первый потенциал ионизации 1,1-диметокси-2,4,6-три-*трет*-Ви- λ^5 -фосфорина уменьшается до 6,7 эв⁴³, а для 1,1-дибензил-2-фенилфоснафталина составляет всего 6,0 эв⁴⁴. Причина столь значительной дестабилизации еще не выяснена. Авторы работы⁴⁴ отмечают участие атома фосфора в сопряжении в λ^5 -фосфорах.

III. СОЕДИНЕНИЯ ТРЕХКООРДИНИРОВАННОГО ФОСФОРА

Фотоэлектронные спектры соединений трехкоординированного фосфора получены различными группами исследователей^{34, 48–69}. Во многих случаях первый потенциал ионизации относится к выбиванию электрона из НЭП фосфора. В ряду изученных соединений его величина изменяется в широком диапазоне, от 12,29 эв для PF_3 до 7,88 эв для Rh_3P ^{52, 61}. Отмечена зависимость энергии ионизации НЭП от заряда на атоме фосфора⁷, от суммы констант σ_i^F ⁶⁴; эмпирические величины потенциалов ионизации сопоставлены с вычисленными значениями энергии орбиталей^{61, 70–72}. Значения адиабатических потенциалов ионизации ПИ^a по сравнению с вертикальными ПИ^v опубликованы для гораздо меньшего числа соединений. Заметим, что в работах^{70, 71} при сопоставлении с результатами расчетов *ab initio* для RN_3 использован адиабатический потенциал, а для других соединений — вертикальный. Та же погрешность имеется и в обзоре⁷. В справочном издании⁷³ также для одних соединений приводится адиабатический потенциал, а для других — вертикальный.

Разность между ПИ_1^v и ПИ_1^a характеризует изменение геометрии иона по сравнению с изолированной молекулой^{34, 49}. Для молекул фосфина, метилфосфина, триметилфосфина и трифторида фосфора^{34, 52, 62} разность $\text{ПИ}_1^v - \text{ПИ}_1^a$ составляет 0,64; 0,58; 0,59 и 0,70 эв соответственно. В хлорзамещенных алкилхлорфосфинах эта разность равняется 0,47 эв для $\text{PCl}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ и 0,59 эв для $\text{PCl}_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ ⁵⁸.

Метод ФЭС был применен^{34, 49} для количественной оценки геометрических параметров ионов молекул RN_3 и PF_3 . Нерегулярность колебательных уровней и значительное уширение первого пика свидетельствует о некоторой пирамидальности строения иона RN_3^+ . Ион PF_3^+ имеет плоское строение, поскольку для него расстояния между колебательными пиками равны. Анализ колебательной структуры ФЭ-спектров позволил авторам^{34, 49} определить угол между связью X—N и осью вращения для ряда гидридов. В ионе RN_3^+ этот угол равен $\sim 87^\circ$ ⁴⁰, а барьер инверсии составляет 0,07 эв³⁴.

Взаимная связь между ФЭ-спектрами и пространственным строением триметильных соединений Me_3X элементов V группы рассмотрена в ⁶³. Атомные потенциалы ионизации центрального атома X уменьшаются при переходе от N к Sb, точно так же изменяются и потенциалы ионизации соответствующих гетероциклических соединений (I)–(VI). В отличие от них первые потенциалы ионизации соединений Me_3X не изменяются симбатно потенциалам ионизации атомов X. То же самое можно сказать и о гидридах H_3X . При изменении гетероатома X не наблюдается уменьшения величины ПИ_1^B в этих рядах соединений (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

Потенциалы ионизации, эв, элементов V группы и их триметильных ⁶³ и трифенильных ⁶¹ производных

| Me_3X | $\text{ПИ}(\text{X})$ | ПИ_1^B (НЭП) | ПИ_2^B | ПИ_3^B | Ph_3X | ПИ_1^B (НЭП) |
|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------|-----------------|------------------------|-----------------------|
| Me_3N | 14,53 | 8,50 | 12,3 | 12,75 | Ph_3N | 10,27* |
| Me_3P | 11,0 | a_1 8,60 | a_2 11,34 | e (13,7)** | Ph_3P | 7,88 |
| Me_3As | 9,81 | a_1 8,65 | e 10,70 | (13,6) | Ph_3As | 7,95 |
| Me_3Sb | 8,64 | a_1 8,48 | e 10,3 | (13,3) | Ph_3Sb | 8,18 |
| | | a_i | c | | | |

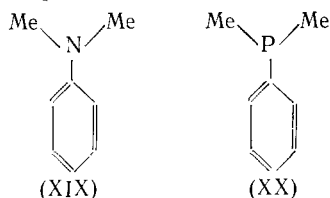
* ПИ_1^B (π) = 6,99 эв; $\text{ПИ}_{\text{НЭП}}^B$ = 10,27 эв.

** Величины в скобках определены приближенно.

Аномальное постоянство значений ПИ_1^B связано с уменьшением валентного угла C—X—C в ряду соединений Me_3X . Величина угла C—X—C составляет 108° в триметилаmine, 99° в триметилфосфине, 96° в триметилстибине. Уменьшение валентного угла приводит к увеличению s-характера НЭП атома X при переходе от N к Sb, что повышает ее потенциал ионизации. Таким образом, уменьшению собственного потенциала ионизации p-орбитали атома X препятствует возрастание s-характера НЭП, что и приводит к почти постоянной величине первого ПИ.

Заметим, что следующая полоса в ФЭ-спектрах соединений вида Me_3X связана с ионизацией вырожденной орбитали e-типа, которая, в отличие от НЭП, преимущественно локализована на метильных группах и соответственно не должна быть чувствительной к изменению валентного угла. Соответствующим образом потенциал ионизации этой орбитали $\text{ПИ}^B(e)$ уменьшается при переходе от Me_3N к Me_3Sb (табл. 2) симбатно величине ПИ атома X.

Рассмотрим проявление в ФЭ-спектрах взаимодействия НЭП фосфора с сопряженной системой. ФЭ-спектры фенилфосфинов опубликованы несколькими группами исследователей ^{53, 59–61, 64}, причем выводы авторов об электронном строении фенилфосфинов несколько отличаются.



Если в спектре N,N-диметиланилина в области малых потенциалов ионизации имеются три полосы одинаковой интенсивности при 7,6; 9,2 и 10,0 эВ, то в спектре диметилфенилфосфина проявляются не три, а две полосы различной интенсивности при 8,45 и 9,2 эВ (рис. 5). Вторая (более интенсивная) полоса, имеющая максимум при 9,2 эВ, не разрешена на две отдельные полосы. В работе⁵⁹ спектры обеих родственных молекул интерпретированы в $n-\pi$ -приближении, т. е. верхние заполненные орбитали представлены как комбинация n - и π -орбиталей гетероатома и бензольного кольца. Вертикальный потенциал ионизации НЭП молекулы Me_2N составляет 8,5 эВ, а потенциал ионизации вырожденной π -орбитали $1e_{1g}$ бензола 9,24 эВ. В результате взаимодействия с НЭП

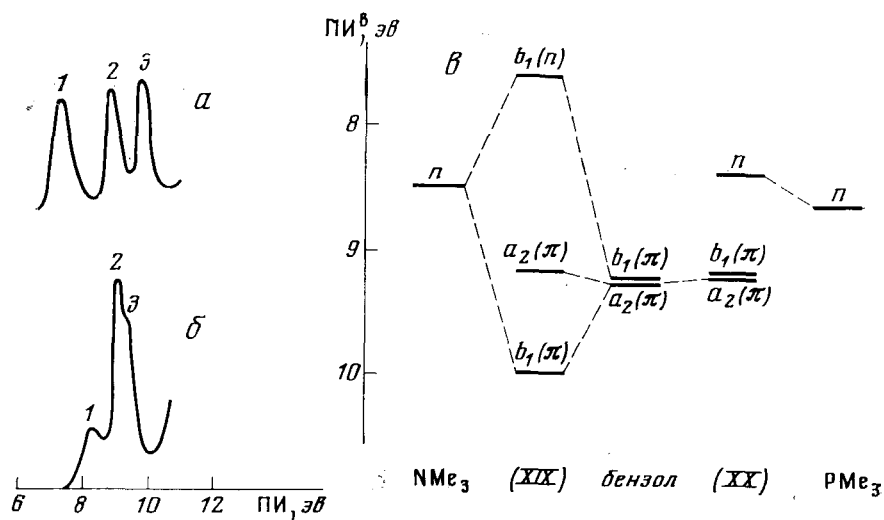


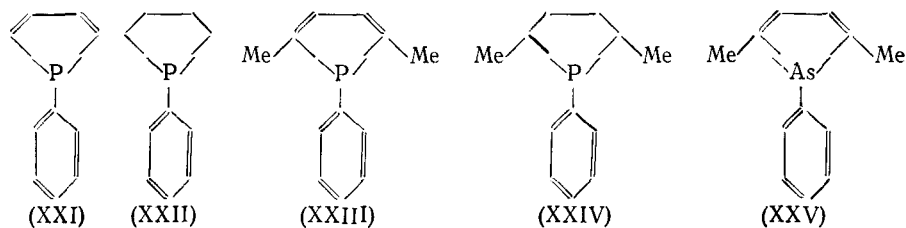
Рис. 5. Фотоэлектронные спектры: а — N,N-диметиланилина (XIX) и б — диметилфосфина (XX) и их интерпретация⁵⁹

атома азота вырожденный уровень $1e_{1g}$ бензола в диметиланилине расщепляется на два. Орбиталь типа $a_2(\pi)$, имеющая узел в положении замещения, не взаимодействует с НЭП азота и не изменяет своей энергии. В отличие от нее, орбиталь $b_1(\pi)$, не имеющая узла в положении замещения, интенсивно взаимодействует с n -орбиталью азота, образуя две орбитали симметрии b_1 . Верхняя заполненная орбиталь $b_1(n-\pi)$ имеет преимущественный вклад от НЭП атома азота, тогда как орбиталь $b_1(\pi+n)$ — в основном орбиталь π -типа. Существенное изменение энергии результирующих орбиталей свидетельствует о значительном $n-\pi$ -взаимодействии в молекуле диметиланилина (см. рис. 5).

В отличие от N,N-диметиланилина, в диметилфенилфосфине энергия высшей занятой орбитали увеличена лишь на 0,15 эВ по сравнению с Me_3P , а полоса, соответствующая вырожденной орбитали бензола, не расщепляется на две (рис. 5). Отсюда авторы⁵⁹ делают вывод о том, что в диметилфенилфосфине имеются два практически несвязанных фрагмента: система бензольного кольца и НЭП фосфора. Соответственно ПИ, отнесен к ионизации НЭП фосфора, а PI_2 — к нерасщепленным орбиталям $a_2(\pi)$ и $b_1(\pi)$ фенильного заместителя.

Заметим, что ФЭ-спектры замещенных бензола Ph—X, где X — заместитель, содержащий азот^{17, 19}, серу⁶⁷, кислород^{17, 74, 75}, галогены^{4, 75}, двойную связь²⁰ или фенильный радикал⁷⁶, достаточно хорошо изучены. Показано, что величина расщепления уровня $1e_{1g}$ зависит как от природы гетероатома, так и от величины диэдрального угла между взаимодействующими фрагментами — π -системой бензольного кольца и n - или π -орбиталью заместителя. Позднее были получены данные об ортогональности плоскости фенильного кольца и НЭП фосфора⁷⁷, однако в работе Шафера и Швайга⁵⁹ стереохимические выводы отсутствуют.

В последующей работе этих же авторов⁶⁰ содержится, по их мнению, прямое доказательство неароматичности фосфолов и арсолов.



Спектр соединения (XXI) имеет две полосы (рис. 6), каждая из которых относится к ионизации двух близких по энергии орбиталей. Появление первой полосы интерпретировано как результат ионизации орбитали $a_2(\pi)$ цикlopentadiеновой системы и НЭП фосфора, вторая полоса отнесена к π -орбиталям фенильного заместителя. Вследствие

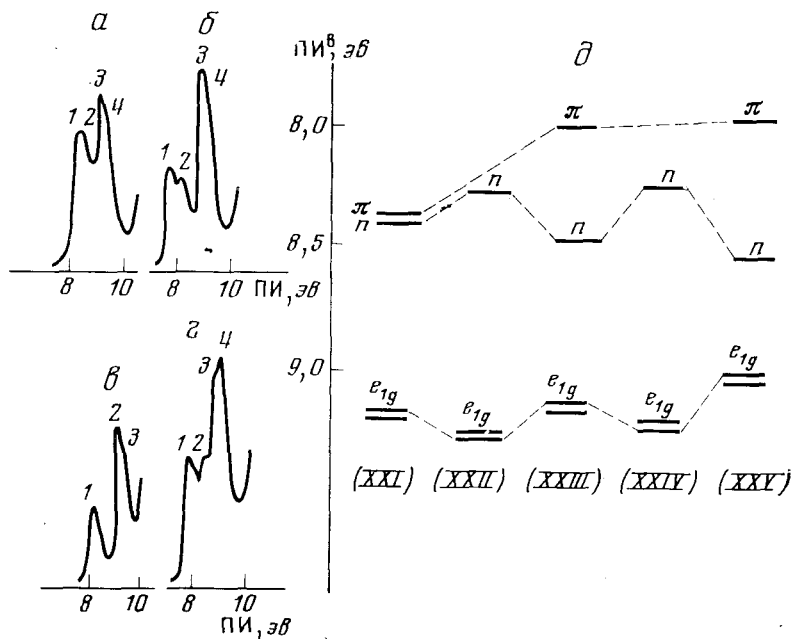


Рис. 6. Фотоэлектронные спектры гетероциклических соединений: а — (XXI), б — (XXIII), в — (XXII), г — XXV и корреляционная диаграмма (д) потенциалов ионизации ряда (XXI)—(XXV)⁶⁰

сверхсопряжения метильное замещение в фосфолоновом фрагменте повышает энергию цикlopentadiеновой орбитали $a_2(\pi)$, так что энергии этой орбитали и НЭП фосфора становятся различными. В спектре гидрированного производного (XXII) составляющая первой полосы, соответствующая ионизации с цикlopentadiеновой $a_2(\pi)$ -орбитали, отсутствует, так что первая полоса этого соединения уменьшена по интенсивности и относится только к НЭП фосфора. Перечисленные факты свидетельствуют о том, что в основном состоянии в молекуле фосфола (XXI) имеются три не сопряженных фрагмента — π -система фенильного заместителя, НЭП атома фосфора и локализованная диеновая система. Именно в этом смысле авторы⁵⁹ говорят о неароматичности фосфола. Согласно расчету методом ППДП/2⁷², молекула C_4H_4NH плоская, тогда как в молекуле C_4H_4PH угол между плоскостью цикlopentadiенового фрагмента и P—H-связью $\sim 90^\circ$.

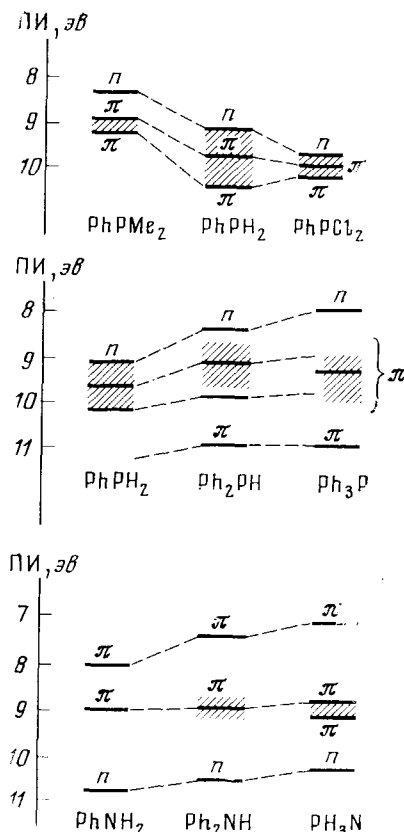


Рис. 7. Вертикальные потенциалы ионизации и ширина полос (заштрихованная область) в ФЭ-спектрах фенилпроизводных элементов V группы⁶¹

Беттеридж и Бейкер⁵³ отмечают отсутствие расщепления π -уровня фенильного заместителя в фенилдихлорфосфине. Авторы полагают, что первая полоса с максимумом при 9,7 эв соответствует ионизации с трех орбиталей — двух орбиталей π -уровня фенильной группы и НЭП фосфора. Однако Беттеридж и Бейкер не указывают на отсутствие взаимодействия между НЭП и π -системой фенильного заместителя. Они полагают, что, во-первых, заместитель PCl_2 является по сравнению с водородом электроноакцепторным и, во-вторых, заместитель

такого рода и в других случаях не приводит к расщеплению верхнего уровня бензола. Но авторы не приводят примера, подтверждающего этот вывод, а в то же время известно, что электроноакцепторные заместители, такие как Cl^4 , F^{75} , NO_2^{78} , CN^{79} , вызывают весьма существенное расщепление данного уровня. Количественный анализ спектров $PhPCl_2$ и бензола позволил Беттериджу и Бейкеру сделать вывод, что первая полоса в ФЭ-спектре $PhPCl_2$ является составной. В работе⁵³ также приводится ФЭ-спектр трифенилфосфина, однако обсуждение спектра и отнесение полос отсутствуют там.

В работе Дебиеса и Рабалаяса⁶¹ приведены ФЭ-спектры большой серии фенилпроизводных элементов V группы (рис. 7). Как и в^{53, 59, 60}, первый потенциал ионизации фенилфосфинов интерпретирован как энергия, необходимая для выбивания электрона из НЭП фосфора. Этот результат дополнительно подтвержден сравнением спектров фенилфосфина и анилина, полученных при использовании двух источников излучения. По сравнению с использованием линии He(I), применение излу-

чения линии He(II) понижает интенсивность сигналов электронов, выбитых с $3s$ - и $3p$ -орбиталей фосфора в большей мере, чем электронов, выбитых с $2s$ и $2p$ -орбиталей углерода³⁶. В случае фенилфосфина приращение излучения He(II) понижает интенсивность плеча полосы в области низких энергий по сравнению с центральной частью полосы, что подтверждает правильность отнесения этого плеча к ионизации с n -орбитали фосфора, а центральной полосы — к ионизации π -электронов фенила. Тот факт, что интенсивность плеча уменьшается не столь значительно, как в других соединениях фосфора⁶¹, свидетельствует о том, что эта орбиталь еще в большей мере делокализована.

При последовательном замещении атомов водорода в фосфине (как и в арсине и стибине) интенсивность полосы, соответствующей π -орбитали фосфора, остается без изменения, в то время как интенсивность последующих полос, соответствующих ионизации с π -орбиталей, возрастает вследствие увеличения числа π -электронов. Этот факт указывает на то, что, как и в фенилфосфине, в дифенил- и в трифенилфосфине первый потенциал ионизации относится к n -орбитали фосфора. Напротив, в фениламинах меняет свою интенсивность не первая, а одна из последующих полос, лежащая в области больших энергий ионизации.

В отличие от работ^{53, 59, 60}, в которых констатируется отсутствие расщепления компонент $a_2(\pi)$ и $b_1(\pi)$ уровня $1e_{1g}$ бензола в фенилфосфинах, в сообщении Дебиеса и Рабалайса⁶¹ широкие суммарные полосы графически разложены на составляющие, и таким образом определены ПИ⁶, соответствующие отдельным орбиталям $a_2(\pi)$ и $b_1(\pi)$ (рис. 7). Полученное таким образом расщепление невелико (в фенилфосфине 0,66 эв, в то время как в анилине 1,1 эв) и, по-видимому, может быть частично вызвано индуктивным влиянием группы PH_2 . Дебиес и Рабалайс полагают, что дестабилизация n -орбитали в фенилзамещенных соединениях P, As и Sb, в отличие от стабилизации n -орбитали в фениламинах, является следствием смещения электронной плотности из фенильного заместителя на атомы P, As или Sb по $d_\pi - p_\pi$ -механизму. Однако не только в фенилфосфине, но и в N,N-диметиланилине⁵⁹, в фенилгидразонах⁷⁴ в иодбензоле⁴, т. е. во всех случаях, когда энергия исходной n -орбитали лежит выше, чем энергия π -орбитали, при их взаимодействии верхняя дестабилизирующаяся орбиталь оказывается преимущественно орбиталью n -типа (рис. 8). В отличие от N,N-диметиланилина, в анилине энергия базисной n -орбитали лежит ниже, чем энергия орбитали $b_1(\pi)$, и верхняя орбиталь оказывается преимущественно π -типа.

По мнению авторов⁶¹, аномальный порядок величины ПИ⁶ соединений Ph_3X ($\text{Sb} > \text{As} > \text{P}$) по сравнению с рядом электроотрицательности и ПИ атомов ($\text{Sb} < \text{As} < \text{P}$) является также следствием участия d -орбиталей во взаимодействии. Сделано предположение, что обращение последовательности значений ПИ вызвано уменьшением участия d -орбиталей во взаимодействии при увеличении размера центрального атома, сопровождаемым уменьшением переноса заряда на центральный атом и повышением ПИ молекулы. Однако и в ряду триметильных соединений Me_3X (табл. 2) наблюдается тот же самый аномальный порядок потенциалов, вызванный увеличением вклада s -орбитали в верхнюю заполненную n -орбиталь с увеличением размера гетероатома и уменьшением валентного угла $\text{C}-\text{X}-\text{C}$.

Дополнительное доказательство того, что взаимодействие между НЭП фосфора и π -системой мало, дало исследование соединений с метиленовой группой⁶⁴:

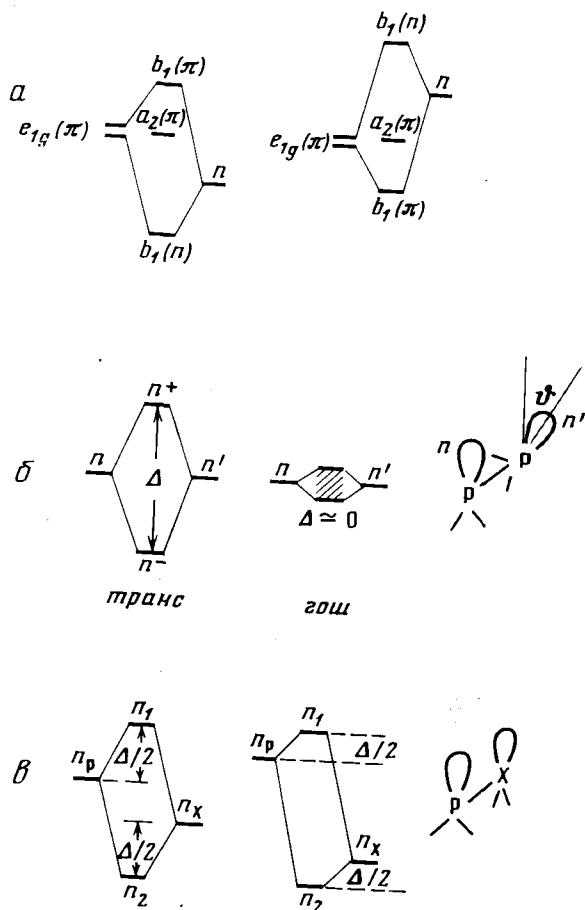
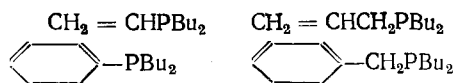


Рис. 8. Зависимость n — π - (а) и n — n -взаимодействий от относительных энергий исходных орбиталей; б — для эквивалентных и в — для неэквивалентных n -орбиталей



Согласно расчету методом ППДП/2, в приведенных выше соединениях наиболее предпочтительна конформация, в которой НЭП фосфора лежит в плоскости π -системы и не взаимодействует с ней⁶⁴. ФЭ-спектры данных соединений свидетельствуют о значительном взаимодействии между π -орбиталями и связью Р—С.

Взаимодействие НЭП атома фосфора и НЭП соседнего связанного с ним атома Х также исследовали методом ФЭС. Анализ n — n -взаимодействия является одним из важных достижений метода ФЭС. Изучена стереохимическая зависимость n — n -взаимодействия в ряду соединений с N—N-, O—O-, S—S-связями^{16, 80, 82}. Две эквивалентные НЭП n и n' , взаимодействуя через пространство или через связь, образуют две полулокализованные орбитали (рис. 8):

$$n^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(n + n') \quad \text{и} \quad n^- = \frac{1}{\sqrt{2}}(n - n')$$

Разность $ПИ(n^+)$ и $ПИ(n^-)$ характеризует эффективность взаимодействия и зависит от пространственного расположения НЭП^{16, 80-82}.

В работе⁵² получен ФЭ-спектр соединения F_2PPF_2 . Первый потенциал ионизации, равный 9,64 эв, отнесен к симметричной комбинации (n^+) неподеленных пар электронов атомов фосфора, тогда как второй потенциал ионизации (12,45 эв) — к антисимметричной их комбинации (n^-). Наблюдаемое значение разности потенциалов ионизации $ПИ_2^B = ПИ_1^B = 2,81$ эв свидетельствует о весьма эффективном взаимодействии НЭП между собой. При этом энергия отдельной НЭП в молекуле F_2PPF_2 , равная $1/2 (ПИ_1^B + ПИ_2^B) = 11,04$ эв, оказалась близкой к первому потенциалу ионизации F_2PH (11,0 эв), что подтверждает приведенную интерпретацию двух первых потенциалов ионизации для F_2PPF_2 .

ТАБЛИЦА 3

Вертикальные потенциалы ионизации, эв, и процентное содержание конформеров⁵⁷

| Соединение | Содержание конформеров, % | $ПИ^B$ (НЭП) | $ПИ^B$ (P—P или As—As) | $ПИ^B$ (P—P или As—C) |
|--|---------------------------|--------------|------------------------|-----------------------|
| <i>гош</i> - Me_4P_2 | 16 | 8,79 | 10,33 | 11,22; 11,83 |
| <i>транс</i> - Me_4P_2 | 84 | 7,88; 9,54 | 10,33 | 11,22; 11,83 |
| <i>гош</i> - Me_4As_2 | 12 | 8,85 | 9,82 | 10,60; 11,21 |
| <i>транс</i> - Me_4As_2 | 88 | 7,91; 9,50 | 9,82 | 10,60; 11,21 |
| <i>гош</i> -(CF_3) ₄ P_2 | 10 | 11,57 | 13,09 | 13,49 |
| <i>транс</i> -(CF_3) ₄ P_2 | 90 | 10,71; 12,11 | 13,09 | 13,49 |
| <i>транс</i> -(CF_3) ₄ As_2 | 100 | 10,39; 11,94 | 12,07 | 12,58 |

Позднее сообщили^{56, 57} о меньшей степени $n-n$ -взаимодействия НЭП фосфора в соединениях Me_2PPMe_2 и $(CF_3)_2PP(CF_3)_2$; при этом в ФЭ-спектрах обнаружено проявление конформационной изомерии. В области низких энергий ионизации ФЭ-спектры этих соединений содержат три пика. Два из них, $ПИ_1^B$ и $ПИ_2^B$, соответствуют n^+ и n^- -комбинациям НЭП *транс*-конформера. Третий пик $ПИ_3^B$ (малой интенсивности) свидетельствует о наличии некоторого количества *гош*-конформера, для которого отсутствует $n-n$ -расщепление (табл. 3). То, что среднее значение $ПИ^B$ (НЭП) *транс*-конформера несколько меньше, чем $ПИ^B$ (НЭП) *гош*-конформера, по мнению авторов, связано с незначительной дестабилизацией, возникающей при взаимодействии *транс*-ориентированных НЭП. Заметим, однако, что опубликованы и противоположные результаты, полученные при изучении конформационной изомерии методом ФЭС²¹.

Для ряда молекул, таких как $(CF_3P)_m$, содержащих различное число атомов фосфора, средние значения потенциалов (вследствие взаимодействия НЭП атомов фосфора) коррелируют с величинами индукционных констант. Этот факт указывает на незначительную роль $d_\pi - p_\pi$ -взаимодействия в данных молекулах³⁷.

Исследование методом ФЭС $n-n$ -взаимодействия неэквивалентных НЭП значительно сложнее. В этом случае разность потенциалов ионизации $ПИ(n^+)$ — $ПИ(n^-)$, относящихся к n -орбиталям, отнюдь не характеризует величину $n-n$ -взаимодействия (рис. 8). Разность $ПИ(n^+)$ — $ПИ(n^-)$ определяется разностью энергии НЭП до взаимодействия и величиной $n-n$ -расщепления; обе величины являются неизвестными. Однако в молекуле Me_2PCl одна из НЭП хлора (a'' -типа) не участвует во взаимодействии с НЭП фосфора и тем самым играет роль внутреннего стандарта, который позволяет оценить $n-n$ -взаимодействие НЭП хлора (a' -типа) с НЭП фосфора⁶⁵. Возможность взаимодействия

НЭП атомов фосфора и хлора в молекуле PF_2Cl допускали и авторы⁵², но предполагали, что НЭП отдельных атомов в молекуле F_2POPF_2 не взаимодействуют между собой.

В сообщении Дьюара и др.⁵⁶ сопоставлены ФЭ-спектры ряда соединений со связью $\text{P}-\text{N}:(\text{Me}_2\text{N})_m\text{PF}_{5-m}$ и $(\text{Me}_2\text{N})_m\text{PF}_{3-m}$. Спектры интерпретированы в *n*-приближении. Во всех случаях величина ПИ_1 отнесена

ТАБЛИЦА 4

Вертикальные потенциалы ионизации, эв, НЭП азота $\text{N}(2p)$ и фосфора $\text{P}(3p)$

| Соединение | N (2p) | P (3p) |
|--------------------------------------|------------------|--------|
| Me_2NPF_4 | 10,35 | — |
| $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PF}_3$ | 8,84; 9,95 | — |
| $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PF}_2$ | 8,04; 9,03; 9,31 | — |
| $(\text{Me}_2\text{N})\text{PF}_2$ | 9,58 | 10,48 |
| $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PF}$ | 8,18; 9,14 | 10,40 |
| $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}$ | 7,61; 7,89; 8,86 | 9,98 |

к ионизации НЭП азота (табл. 4). Если принять приведенную ниже интерпретацию ПИ^a , то окажется, что замещение Et на Me у азота оказывает большое воздействие на НЭП фосфора⁶⁵:

| Соединение | НЭП, N | НЭП, P |
|---------------------------|--------|--------|
| Et_2NPF_2 | 9,45 | 10,25 |
| Me_2NPF_2 | 9,60 | 10,50 |

Полагают, что это вызвано изменением валентных и торсионных углов. Предположение об *n-n*-взаимодействии, описываемом разностью $\text{ПИ}(n, \text{P}) - \text{ПИ}(n, \text{N})$, использовано для объяснения аномального по сравнению с величиной стерических препятствий изменения торсионного энергетического барьера вращения по связи $\text{P}-\text{N}$ ⁶⁶.

Соединения трехкоординированного фосфора PX_3 , содержащие эквивалентные группы $\text{X}=\text{Hal}, \text{OR}, \text{NR}_2$ и т. п., представляют удобный объект для исследования связи между данными ФЭС и стереохимией молекулы. Если симметрия молекулы C_3 или C_{3v} , то среди верхних занятых орбиталей должны быть вырожденные орбитали *e*-типа. Соответствующие этим орбиталям полосы в ФЭ-спектре должны иметь приблизительно удвоенную интенсивность или претерпевать спин-орбитальное или ян-теллеровское расщепление^{55, 77}. В том случае, когда молекула имеет более низкую симметрию, *e*-уровни отсутствуют.

Молекулы $\text{P}(\text{Hal})_3$ имеют симметрию C_{3v} , и их ФЭ-спектры интерпретированы на основе представлений этой группы^{53, 55}. Первые потенциалы ионизации связаны с ионизацией с несвязывающих a_1 -, a_2 - и *e*-орбиталей. Орбиталь a_1 преимущественно локализована на атоме фосфора, тогда как орбитали a_2 - и *e*-типа возникают в результате взаимодействия трех эквивалентных НЭП галогенов. В молекулах PBr_3 и PI_3 полоса, соответствующая *e*-орбитали, испытывает спин-орбитальное расщепление⁵⁴.

Интерпретируя ФЭ-спектр $\text{P}(\text{OMe})_3$, Беттеридж и др. использовали данные о потенциалах ионизации метанола⁵³: 11,0 эв (НЭП, O); 12,7 эв ($\text{C}-\text{O}$, σ); 15,0 эв (CH_3). Для молекулы $\text{P}(\text{OMe})_3$ принята симметрия C_{3v} , и молекулярные орбитали молекулы представлены как комбинация НЭП фосфора, трех эквивалентных НЭП кислорода и σ -связей $\text{C}-\text{O}$ и т. п. Соответственно в спектре $\text{P}(\text{OMe})_3$ следует ожидать полосу, от-

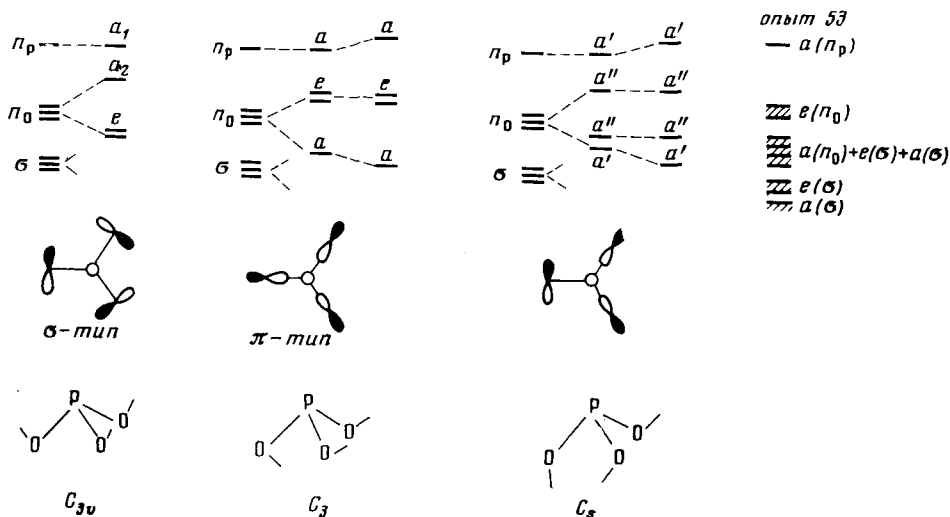


Рис. 9. Схема $n-n$ -взаимодействия НЭП атомов кислорода n_O и фосфора n_P

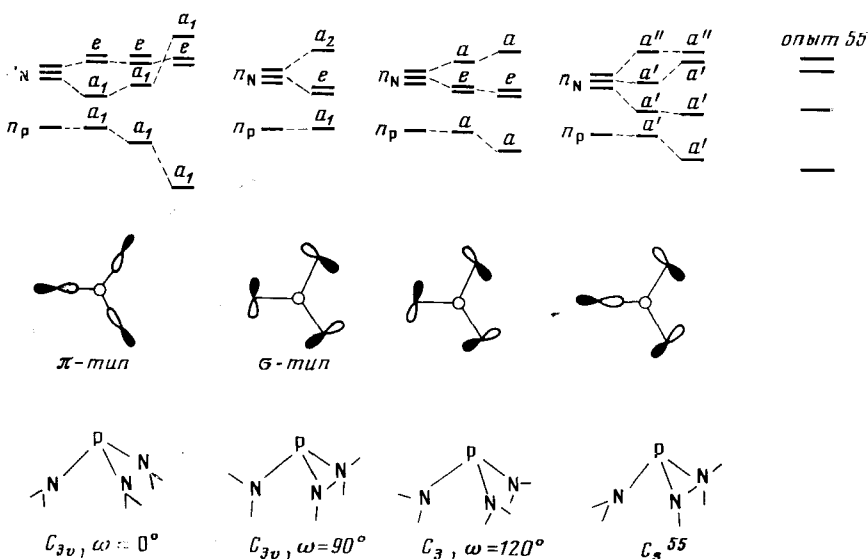


Рис. 10. Схема $n-n$ -взаимодействия НЭП атомов азота n_N и фосфора n_P

носящуюся к ионизации НЭП фосфора, две полосы с соотношением интенсивностей 1:2, относящиеся к a - и e -орбиталям, которые возникли в результате $n-n$ -взаимодействия трех НЭП атомов кислорода (n_O), две полосы с соотношением интенсивностей 1:2 a - и e -орбиталей трех σ -связей С—О и т. п. Полученная таким способом интерпретация ФЭ-спектров $P(OMe)_3$ приведена в табл. 5. По нашему мнению, приведенная интерпретация ФЭ-спектра (рис. 9) соответствует типу симметрии C_3 , а не C_{3v} . Именно для симметрии C_3 , когда НЭП кислорода не перекрывается по π -типу, вырожденная орбиталь $e(n_O)$ должна быть второй сверху.

На рис. 9 и 10 рассмотрены схемы $n-n$ -взаимодействия НЭП атомов фосфора (n_P), кислорода (n_O) и азота (n_N). В случае σ -типа перекры-

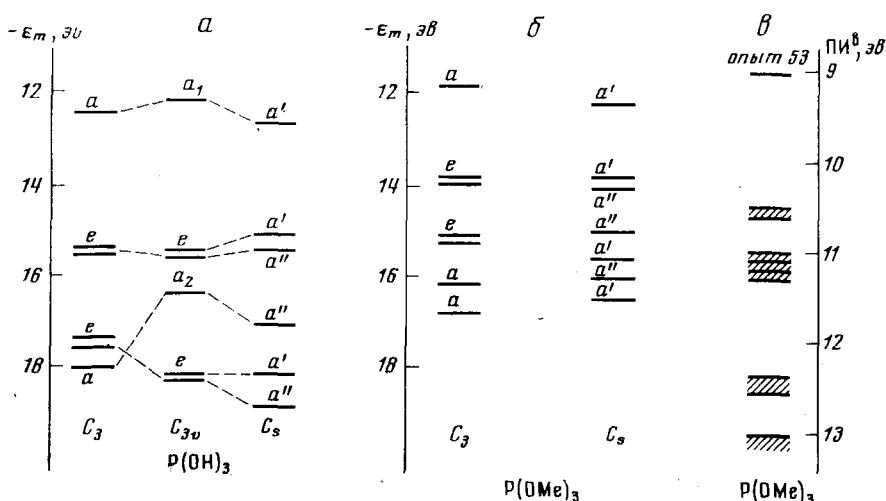


Рис. 11. Теоретическая зависимость энергий $P(OH)_3$ (*a*) и $P(OMe)_3$ (*б*) от пространственного строения молекул (метод ППДП/2); *в* — экспериментальные данные⁵³

вания⁸³, когда оси НЭП (n_x) атомов X_3 лежат в плоскости X_3 , энергия полулокализованной орбитали $e(n_x)$ лежит ниже, чем орбитали $a(n_x)$. Для π -типа перекрывания НЭП (n_x) взаимное положение уровней $a(n_x)$ и $e(n_x)$ обратное. В отличие от π -приближения, n -приближение, т. е. рассмотрение n -электронов независимо от σ -остова, менее обосновано⁴³. Интегралы перекрывания орбиталей n_x в соединениях RX_3 малы, и поэтому n — σ -смешивание может превосходить степень n — n -взаимодействия, приводя к иной последовательности орбиталей в молекуле.

ТАБЛИЦА 5

Потенциалы ионизации $P(OMe)_3$, интенсивность полос *I* (усл. ед.) и их отнесение⁵³

| ПИ ^в , эв | <i>I</i> | Симметрия орбиталей | Область локализации |
|----------------------|----------|---------------------|----------------------|
| 9,0 | 1 | <i>a</i> | НЭП, Р |
| 10,6 | 2 | <i>e</i> | НЭП, О |
| 11,1 | 4 | $a+e+a$ | НЭП, О+С—О, σ |
| 12,4 | 2 | <i>e</i> | Р—О, σ |
| 13,0 | 1 | <i>a</i> | Р—О, σ |

На рис. 11 приведена корреляционная диаграмма орбитальных энергий $P(OH)_3$ и $P(OMe)_3$, вычисленных методом ППДП/2⁸⁴; геометрические параметры взяты из⁸⁵. Полученная последовательность орбиталей отличается от того ряда, который может быть предсказан в n -приближении (см. рис. 9). Энергии орбиталей модельного соединения $P(OH)_3$ для структур симметрии C_3 и C_s одинаково воспроизводят ФЭ-спектр $P(OMe)_3$ (рис. 11). Интенсивные полосы с максимумами при 10,6 и 11,1 эв весьма широки и могут быть обусловлены наложением близких перекрывающихся полос. На наш взгляд, расчеты $P(OMe)_3$ для симметрии C_s наилучшим образом соответствуют эксперименту. В случае симметрии C_3 две соседние орбитали e -типа могли бы дать отдельные полосы. Полные энергии структур симметрии C_3 и C_s для модельного соединения $P(OH)_3$ оказались близкими, но для $P(OMe)_3$ структура симмет-

рии C_s энергетически наиболее выгодна. В работе Наумова⁸⁵ (дифракция электронов) также приведены качественные доводы в пользу симметрии C_s в $P(OMe)_3$.

По мнению авторов⁵⁵, полученная в работе Вилкова⁸⁶ симметрия C_3 для молекулы $P(NMe_2)_3$ противоречит ФЭ-спектру молекулы. Согласно экспериментальным данным, две верхние заполненные орбитали имеют близкую энергию, тогда как для симметрии C_3 вырожденная орбиталь оказывается второй сверху (см. рис. 10). Авторы⁵⁵ предлагают для $P(NMe_2)_3$ симметрию C_s . В этом случае PI_1 и PI_3 соответствуют n^+ и n^- -комбинациям НЭП азота, перекрывающихся по σ -типу, тогда как PI_2 и PI_4 соответствуют таким же комбинациям НЭП фосфора и азота (рис. 10). Предполагается, что структура симметрии C_s стабилизирована за счет меньшей величины кулоновского отталкивания НЭП.

Аналогичное по структуре соединение $B(NMe_2)_3$ было ранее исследовано в работе Бока⁸⁷. Вторая полоса, в соответствии с π -типом перекрывания, соответствует орбитали e -типа (симметрия C_3). Уменьшение разности $PI_2^b - PI_1^b$ в $B(NMe_2)_3$ (1,62 эВ) по сравнению с циклическим аналогом (2,2 эВ) объяснено пропеллерным поворотом аминогрупп по $B-N$ -связи ($\omega = 33^\circ$). В отличие от аминоборанов, для объяснения ФЭ-спектра гетеропроизводных циклогексана в соответствии с симметрией C_3 было привлечено $n - \sigma$ -смешивание и ян-теллеровское расщепление e -орбитали⁸².

IV. СОЕДИНЕНИЯ ЧЕТЫРЕХКООРДИНИРОВАННОГО ФОСФОРА

Наиболее систематическое исследование ФЭ-спектров соединений ряда $WPXYZ$, для $W=O, S$ содержится в работах Вовны, Вилесова и др.^{58, 88-93}. Спектры отдельных соединений также получены^{37, 53, 71}, а группой Бока изучено взаимодействие X_3P и BH_3 и ФЭ-спектры илидов^{68, 94}. В⁵⁸ метод ФЭС применен для анализа внутримолекулярных взаимодействий в соединениях четырехкоординированного фосфора. Расчет методом ППДП/2⁹⁵ хорошо передает изменение ПИ соединений вида $WPXYZ$. Так, величины PI_1^b соединений OPF_3 и $OPMe_3$ равны 13,52 и 9,76 эВ⁶⁸, а вычисленные значения ($-e_1$) составляют 18,84 и 14,18 эВ соответственно.

По форме ФЭ-спектры соединений $WPXYZ$ напоминают спектры соответствующих соединений трехвалентного фосфора $PXYZ$, но имеются и существенные различия (рис. 12). Образование связей WP приводит к исчезновению полосы, относящейся к ионизации орбитали НЭП фосфора (n_P). В спектрах $WPXYZ$ появляется полоса, ответственная за ионизацию четырех p_π -электронов W , а также (в области больших энергий ионизации), полоса, соответствующая орбитали σ_{PW} вновь образованной связи $W-P$. Остальная часть спектра, характеризующая ионизацию электронов с орбиталей, преимущественно локализованных на атомах XYZ остается без изменения, смещаясь в область больших энергий ионизации в соответствии с величиной электроотрицательности группы WP . Первый потенциал ионизации характеризует энергию связи p_π -электронов атома W , а ряд последующих потенциалов связан с ионизацией НЭП заместителей. Так, согласно⁵⁸, в молекуле $OPCl(OEt)_2$ для образования катион-радикалов $OPCl(OEt)_2^+$, $OPCl(OEt)_2^+$, $OPCl(OEt)_2^+$ требуются энергии 10,96; 11,50; 12,28 эВ соответственно. В некоторых соединениях со связью $P-N$ наибольшей электронодонорной способностью обладает атом азота, и первый потенциал ионизации определяет НЭП азота. Сопоставление энергий орбиталей n_P , $p_{\pi, W}$ и σ_{PW} характе-

ризует степень переноса заряда и двоевязанность связи WP . Стабилизация орбитали σ_{PW} по сравнению с n_P свидетельствует о переносе заряда атома P на W , а энергия орбитали $p_{\pi, W}$ может быть мерой обратного переноса и двоевязанности⁶⁸.

Полоса, появляющаяся при образовании связи $W=P$ в области низких энергий ионизации и для большого числа соединений определяющая PI_1 (табл. 6), является довольно характеристичной для данного класса соединений. В соединениях WPX_3 , относящихся к группе симметрии C_{3v} или C_3 , эта полоса возникает при ионизации с вырожденной орбитали e -типа, преимущественно локализованной на орбиталях $p_{\pi}(p_x, p_y)$ ато-

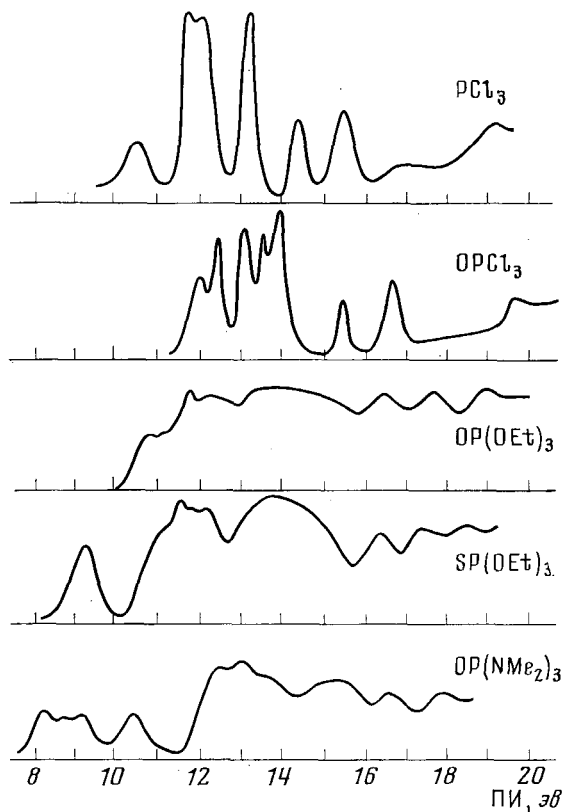


Рис. 12. Фотоэлектронные спектры некоторых соединений вида $WPXYZ$ ^{58, 90, 91}

ма W . Широкая форма контура полосы свидетельствует об участии данной орбитали ($p_{\pi, W}$) в связывании атомов W и P . На основе сопоставления с расчетами^{37, 52, 71, 96} полагают, что эта орбиталь участвует во взаимодействиях типа $p_{\pi, W} - p_{\pi, P}$ и $p_{\pi, W} - d_{\pi, P}$. Тот факт, что в молекулах вида $WPXYZ$ данная полоса не расщепляется на две компоненты, рассматривается как свидетельство незначительной делокализации этой орбитали на группы атомов XYZ .

Следуя⁵⁸, рассмотрим ряд дополнительных факторов, характеризующих орбиталь $e(p_{\pi})$ связи $W=P$. В соединениях WPX_3 ($X=Cl, Br, OEt$) НЭП заместителей X_3 дают две полулокализованные орбитали $a_2(n_X)$ и $e(n_X)$. Изменение индукционного влияния атома W должно одинаково сдвигать энергии этих орбиталей, тогда как сопряжение, приводящее к

смешиванию орбитали $e(n_x)$ с другими орбиталями e -типа, может изменить разность энергии орбиталей $a_2(n_x)$ и $e(n_x)$. Экспериментальные данные (табл. 7) показывают, что в молекуле PCl_3 эта разность меньше (0,3 эв), чем в молекулах $OPCl_3$ (0,63 эв) и $SPCl_3$ (0,59 эв), т. е. в этих молекулах $e(n_x)$ -орбиталь более эффективно взаимодействует с орбиталями e -типа, — занятой $e(p_\pi)$ - или вакантной $e(d_\pi)$ -орбиталью. Однако взаимодействие орбиталей $e(n_x)$ и $e(p_\pi)$ не может быть существенным, поскольку разность энергий орбиталей $a_2(n_x)$ и $e(n_x)$ остается постоянной для соединений OPX_3 и SPX_3 , несмотря на существенное различие в энергии орбиталей $e(p_{\pi, s})$ и $e(p_{\pi, o})$ ⁵⁸.

ТАБЛИЦА 6

Вертикальные потенциалы ионизации соединений $SPXYZ$ и $OPXYZ$, относящиеся к p_π -орбиталям связи $W = P^{37, 58, 68, 89-91}$

| XYZ | Π_1^B | XYZ | Π_m^B |
|----------------|-----------|-------------------|-----------|
| SPXYZ * | | OPXYZ * | |
| Cl_3 | 10,15 | Cl_3 | 11,91 |
| $Cl_2(OEt)$ | 9,81 | Cl_2OEt | 11,46 |
| $Cl(OEt)_2$ | 9,41 | $Cl(OEt)_2$ | 10,96 |
| $(OEt)_3$ | 8,96 | $(OEt)_3$ | 10,54 |
| Cl_2Ph | 9,47 | $(OMe)_3$ | 10,81 |
| Cl_2NMe_2 | 9,35 | $Cl(OPr)_2$ | 10,89 |
| $Cl(NMe_2)_2$ | 8,75 | Cl_2OPh | 11,40 |
| $(NMe_2)_3$ | 8,05 | $Cl(CH_2Cl)_2$ | 10,75 |
| Br_3 | 9,89 | $(OEt)(CH_2Cl)_2$ | 10,19 |
| $Cl(CH_2Cl)_2$ | 9,54 | Cl_2Me | 11,49 |
| $(OBu)_3$ | 8,28 | Br_3 | 11,07 |
| Et_2OPr | 8,55 | $Cl_2(NMe_2)$ | 11,28 |
| Me_3 | 8,53 | $Cl(NMe_2)_2$ | 10,90 |
| | | $(NMe_2)_3$ | 10,44 |
| | | $(OEt)_2NHNH_2$ | 10,90 |
| | | $(Me)_3$ | 9,76 |
| | | F_3 | 13,52 |

* Для $SPXYZ$ приведены Π_1^B .

** Для $XYZ = Cl_2OPh$, $Cl(NMe_2)_2$ и $(OEt)_2NHNH_2$ — Π_3^B , Cl_2NMe_2 — Π_2^B , $(NMe_2)_3$ — Π_4^B , в остальных случаях Π_1^B .

В отличие от рассматриваемых молекул WPX_3 , для соединения $OP(NMe_2)_3$ ряд данных свидетельствует о смешивании $p_{\pi, o}$ -орбитали с n -орбиталями азота. Это смешивание орбиталей значительно понижает потенциалы ионизации n -орбиталей и увеличивает энергию ионизации $p_{\pi, o}$ -орбитали. В работе⁵⁸ рассмотрена зависимость потенциалов ионизации с орбитали $p_{\pi, w}$ от констант σ^* и σ^{Φ} . Азотсодержащие молекулы фосфорильного ряда составляют особую группу; для них, вследствие смешивания с n -орбиталями азота, потенциалы ионизации орбитали $p_{\pi, o}$ оказываются более высокими, чем в случае учета только индукционного влияния.

Прямое экспериментальное свидетельство делокализации орбитали $p_{\pi, o}$ в направлении атомов заместителей дает ФЭ-спектр $OPBr_3$ ³⁷. В этом соединении для высшей занятой e -орбитали наблюдается спин-орбитальное расщепление на атомах заместителей, что указывает на ее делокализацию на атомы Br_3 .

ТАБЛИЦА 7

Эnergии ионизации с орбиталей α - и e -типа и их разность, эВ

| Орбиталь | SP(OEt) ₃ | OP(OEt) ₃ | SPCl ₃ | OPCl ₃ | Орбиталь | PCl ₃ |
|--------------------|----------------------|----------------------|-------------------|-------------------|--------------------|------------------|
| 1e | 8,96 | 10,54 | 10,15 | 11,91 | 1a ₁ | 10,53 |
| 1a ₂ | 10,73 | 10,96 | 12,03 | 12,37 | 1a ₂ | 11,73 |
| 2e | 11,43 | 11,56 | 12,62 | 13,00 | 1e | 12,03 |
| 2e—1a ₂ | 0,70 | 0,60 | 0,59 | 0,63 | 1e—1a ₂ | 0,30 |
| 2e—1e | 2,47 | 1,02 | 2,49 | 1,15 | | |

Сопоставление величин $-\Delta G^0$ образования комплексов XYZPO...I₂⁹⁷ с потенциалами ионизации соединений XYZPO подтверждает интерпретацию спектра OP(NMe₂)₃ и схему смешивания орбиталей $p_{\pi,0}$ и n_N (рис. 13). В случае соединения OP(NMe₂)₃ значение $-\Delta G^0$ коррелирует

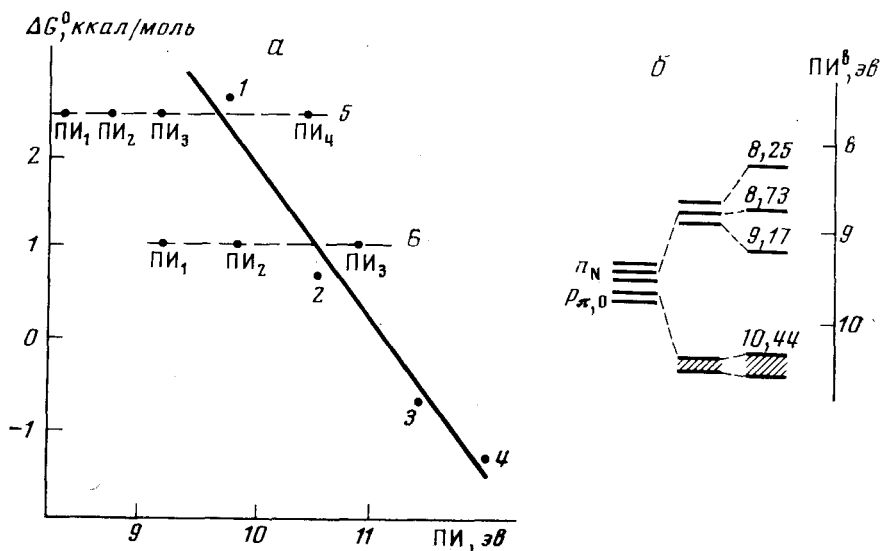


Рис. 13. Зависимость величины $-\Delta G^0$ образования комплексов соединений XYZPO с I₂⁹⁷ от значения PI_1^b ; а — соединения: 1 — Me₃PO, 2 — (EtO)₃PO, 3 — (EtO)Cl₂PO, 4 — Cl₃PO, 5 — (Me₂N)₃PO, 6 — (Me₂N)₂ClPO (для 5 и 6 указаны значения нескольких PI_m^b); б — схема взаимодействия орбиталей для соединения 5

с величиной потенциала, промежуточной между PI_4^b и PI_3^b . Величина PI_4^b относится к орбитали $p_{\pi,0}$, однако ее значение вследствие $p_{\pi}-n_N$ -взаимодействия увеличено. Подобный эффект проявляется и для OPCl(NMe₂)₂. В отличие от ряда соединений вида XYZPO, в изученных соединениях SPXYZ во всех случаях энергию орбитали $p_{\pi,s}$ характеризует потенциал PI_1^b и соответственно обнаружено соотношение⁹²

$$-\Delta G^0 = -2,7 PI_1^b + 25,7.$$

Заметим, что в ряду дигексилфенилфосфинов⁹⁹, как и в соединениях WPXYZ, было отмечено линейное соотношение между величиной pK_a , характеризующей основность в растворе, и значением $PI(HЭП)$ фосфора.

$$pK_a = -4,8 PI_n^b + 42,2.$$

Сопоставление PI для НЭП заместителей XYZ (как отдельных значений PI_m^b так и усредненных по n -орбиталям) позволяет рассмотреть

вопрос об эффективной электроотрицательности групп WP. Потенциалы ионизации $\text{ПИ}_{\text{HX}} \text{НЭП}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{OEt}$) составляют последовательность $\text{ПИ}_{\text{HX}} (\text{OP}) > \text{ПИ}_{\text{HX}} (\text{SP}) > \text{ПИ}_{\text{HX}} (\text{P})$, т. е. эффективная электроотрицательность повышается в ряду $\text{OP} > \text{SP} > \text{P}$. Группа OP оказывает, таким образом, наибольшее электроноакцепторное влияние (табл. 8).

Данную последовательность нарушают потенциалы ионизации орбиталей, преимущественно локализованных на НЭП азота, которые отвечают ряду $\text{SP} > \text{OP} > \text{P}$ (табл. 8, 9). Например, в соединениях $\text{WP}(\text{NMe}_2)_3$ средние величины потенциалов НЭП азота $9,13 (\text{SP}) > 8,72 (\text{OP}) > 8,12 (\text{P})$. Дополнительное уменьшение (по сравнению с индуктивным влиянием группы OP потенциалов НЭП азота вызвано резонансным взаимодействием орбиталей $p_{\pi, \text{O}}$ и n -орбиталей азота. Интересно, что сопоставление частот ЯКР как ^{35}Cl , так и ^{14}N дает одну и ту же последовательность эффективной электроотрицательности групп: $\text{SP} > \text{OP} > \text{P}$ ⁹⁸.

Сопоставление потенциалов ионизации, относящихся к НЭП заместителей, позволяет также рассмотреть роль атома W в передаче электронных эффектов заместителей через группу WP (табл. 8, 9). В соединениях OPXYZ при замещении на атомы хлора диапазон изменения потенциалов ионизации НЭП групп OEt или NMe₂ больше, чем в ряду SPXYZ. Группа OP ввиду большей электроноакцепторности и двосвязанности, по-видимому, является лучшим проводником влияния атома X в моле-

ТАБЛИЦА 8

Потенциалы ионизации НЭП лигандов XYZ в соединениях OPXYZ и SPXYZ и их отнесение

| XYZ | ПИ(НЭП), эв | Отнесение | |
|-------------------------------------|-------------|-----------|--|
| OPXYZ | | SPXYZ | |
| $\text{Cl}(\text{OEt})_2$ | 12,28 | 12,00 | НЭП, Cl |
| $\text{Cl}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ | 12,69 | 12,33 | НЭП, Cl |
| $\text{Cl}_m(\text{OEt})_{3-m}$ | 12,13 | 11,83 | НЭП _{средн} , XYZ |
| Br_3 | 11,70 | 11,48 | НЭП _{средн} , Br ₃ |
| $\text{Cl}_2(\text{OEt})$ | 11,89 | 11,59 | НЭП, O |
| $\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)$ | 9,87 | 9,92 | НЭП, N |

ТАБЛИЦА 9

Некоторые потенциалы ионизации и частоты ЯКР⁹⁹ соединений OPXYZ и SPXYZ

| XYZ | OPXYZ | SPXYZ | Отнесение потенциала |
|------------------------------------|--------|--------|--------------------------|
| ПИ ⁹⁸ , эв | | | |
| Cl_2OEt | 11,89 | 11,59 | НЭП, O |
| $\text{Cl}(\text{OEt})_2$ | 11,65 | 11,37 | НЭП, O |
| $(\text{OEt})_3$ | 11,36 | 11,20 | НЭП _{средн} , O |
| $\text{Cl}_2\text{N}(\text{Me})_2$ | 9,87 | 9,92 | НЭП, N |
| $\text{Cl}(\text{NMe}_2)_2$ | 9,31 | 9,62 | НЭП, N |
| $(\text{NMe}_2)_3$ | 8,72 | 9,13 | НЭП _{средн} , N |
| $\nu_{\text{P-Cl}}$, МГц | | | |
| Cl_3 | 28,950 | 29,735 | |
| Cl_2Ph | 26,635 | 27,840 | |

куле $X-PO-Y_2$ на потенциалы НЭП группы Y_2 . Соответствующие эффекты проявляются и при сопоставлении частот ЯКР (табл. 9), и в кинетических измерениях¹⁰⁰.

Далее рассмотрим ФЭ-спектры и строение отдельных соединений. Соединение $SPCl_2Ph$ дает хорошо разрешенный спектр, позволяющий определить 14 значений ПИ⁸⁹. Первый потенциал (9,47 эв) обусловлен $3p_\pi$ -электронами серы, а следующий (9,93 эв) отнесен к нерасщепленным π -орбиталям ($a_2 + b_1$) фенильной группы. Таким образом, присоединение фенильной группы к четырехкоординированному атому фосфора, как и к трехкоординированному, не приводит к расщеплению верхнего π -уровня бензола. По мнению авторов⁸⁹, отсутствие расщепления свидетельствует о том, что заместитель $SPCl_2$ проявляет только индуктивное влияние. Согласно электронографическим данным Вилкова¹⁰¹, в соединении $OPCl_2Ph$ фенильное кольцо лежит в плоскости атомов ОРС. Взаимная ортогональность двух π -систем — Ph и SP, по-видимому, и является причиной отсутствия расщепления.

Спектры $OP(OMe)_3$ и $OP(OEt)_3$ в работе Вовны и Вилесова⁹¹ интерпретированы в предположении о C_{3v} -симметрии молекул. Три эквивалентные НЭП атомов кислорода дают две полулокализованные орбитали a_2 - и e -типов. Хотя ФЭ-спектры этих соединений, как и $SP(OEt)_3$ ⁹⁰, плохо разрешены, удается установить, что орбиталь e -типа лежит ниже, чем a_2 -орбиталь. В n -приближении это означает перекрывание НЭП кислорода по σ -типу (рис. 9).

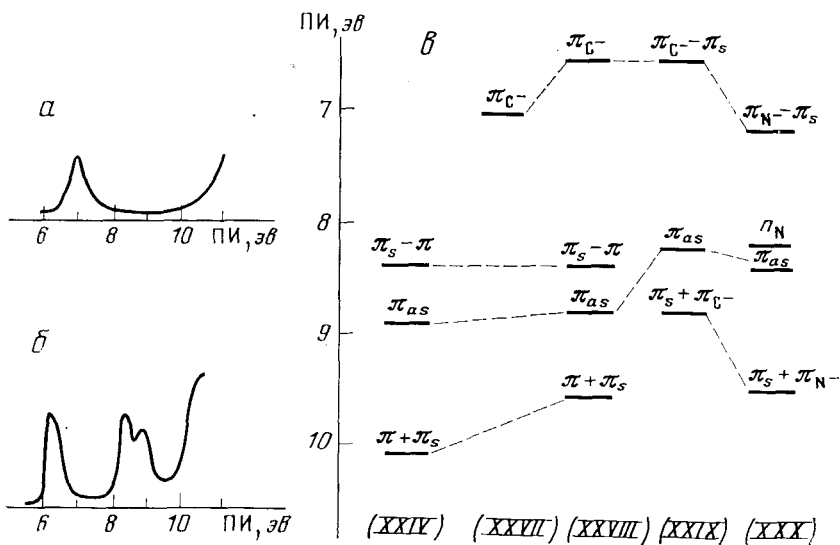
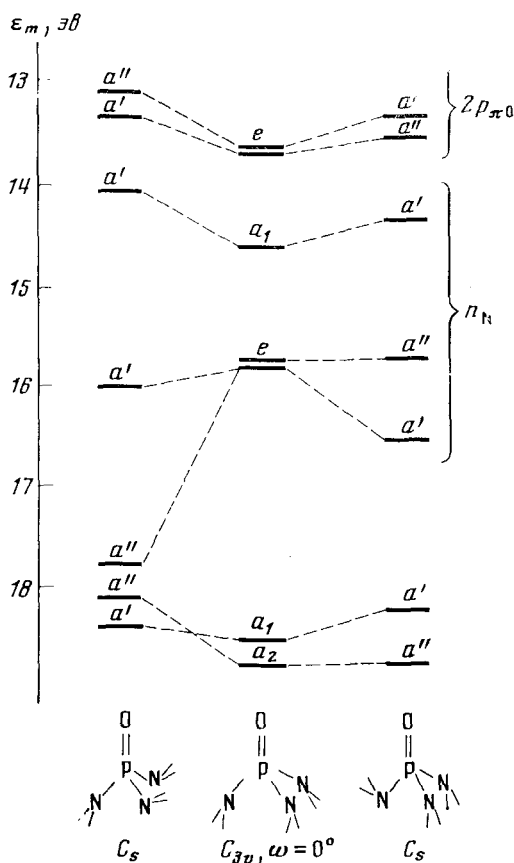
Однако, согласно электронографическим данным¹⁰², соединение $OP(OMe)_3$ существует в виде смеси двух конформеров симметрии C_3 . По-видимому, как и для $P(OMe)_3$ (см. рис. 11), в соединениях $WP(OR)_3$ вычисленные энергии верхних уровней мало изменяются при варьировании пространственной ориентации метильных групп. Кроме того, обращает на себя внимание инверсия взаимного расположения уровней a_2 - и e -типов, образованных НЭП кислорода, в соединениях $P(OMe)_3$ и $OP(OMe)_3$: в случае $P(OMe)_3$ орбитали e -типа — над a -орбиталью⁵³, для $OP(OMe)_3$ — наоборот. Трудно сказать, является ли это погрешностью эксперимента или следствием молекулярного строения. В соединениях $PNaI_3$ и $WPNaI_3$ инверсии нет.

Спектры $P(NMe_2)_3$ и $OP(NMe_2)_3$ в области ионизации НЭП азота содержат три пика приблизительно равной интенсивности (рис. 12). В случае, если бы молекулы имели ось симметрии третьего порядка, в спектре следовало бы ожидать не три, а два пика с соотношением интенсивностей 1 : 2. В работах^{89, 91} причина отсутствия спектрального проявления e -уровня не обсуждается, но Беттеридж и Бейкер, получившие также ФЭ-спектр $OP(NMe_2)_3$, выдвигают три предположения⁵³. Во-первых, полученный ФЭ-спектр может быть наложением спектров, во-вторых, σ -орбитали $P-N$, возможно, имеют также низкие ПИ, и, наконец, молекула не имеет симметрии C_{3v} . Сами авторы склоняются в пользу последнего предположения.

Соединение $OP(NH_2)_3$ было изучено рентгенографически¹⁰³. Показано, что положения атомов азота существенно отклоняются от симметрии C_{3v} . Валентные углы $O-P-N$ различаются на 10° . Столь значительное нарушение симметрии C_{3v} может быть, однако, следствием образования межмолекулярных водородных связей в кристаллическом состоянии, тогда как в газовой фазе молекула может иметь иное строение. На рис. 14 приведена диаграмма уровней $OP(NH_2)_3$, вычисленных методом ПДП/2 с учетом d -орбиталей. Во всех вариантах положения атомов азота одни и те же, соответствующие симметрии C_{3v} . Как видно из рис. 14, изменение положений двух атомов водорода уже существенно

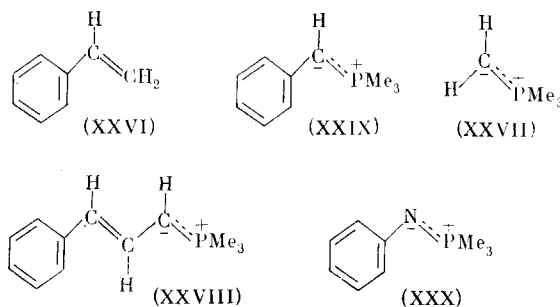
Рис. 14. Теоретическая зависимость энергии орбиталей $OP(NH_2)_3$ от строения (расчет методом ПДП/2)

Рис. 15. Фотоэлектронные спектры: a — соединения (XXVII), b — соединения (XXIX) и c — корреляционная диаграмма PII_m^B соединений (XXVI) — (XXX) ⁹⁴



меняет схему взаимного расположения уровней. Орбиталь e -типа, преимущественно локализованная на атомах азота, при понижении симметрии до C_s расщепляется на далеко отстоящие орбитали a' и a'' в соответствии с экспериментом. Столь сильная зависимость энергии орбиталей от конфигурации атомов (в отличие от данных на рис. 11), по-видимому, является следствием более высокой делокализации НЭП азота по сравнению с НЭП кислорода.

Соединение $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$, как и другие фосфорные илиды, имеет низкий потенциал ионизации, что свидетельствует о накоплении большого отрицательного заряда на атоме углерода группы CH_2 и подтверждается расчетами методом ППДП/2. В спектре $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ единственная полоса в области малых энергий ионизации, определяющая первый ПИ, возникает при ионизации из «карбанионной» орбитали π_{C}^- преимущественно локализованной на атоме углерода CH_2 -группы⁹⁴ (рис. 15)



В спектре $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHPh}$ появляются две дополнительные полосы, обусловленные ионизацией с орбиталями, преимущественно локализованных в фенильном заместителе. Первая из них представляет собой $\pi_{\text{as}}(a_2)$ -орбиталь бензола, которая в силу симметрии не взаимодействует с «карбанионной» орбиталью π_{C}^- ; вторая — характеризует энергию смешанной орбитали $\pi_{\text{s}} + \pi_{\text{C}}^-$, где π_{s} — симметричная орбиталь $\pi(b_1)$. Первый потенциал ионизации определяется энергией $\pi_{\text{C}}^- - \pi_{\text{s}}$ -орбитали (рис. 15).

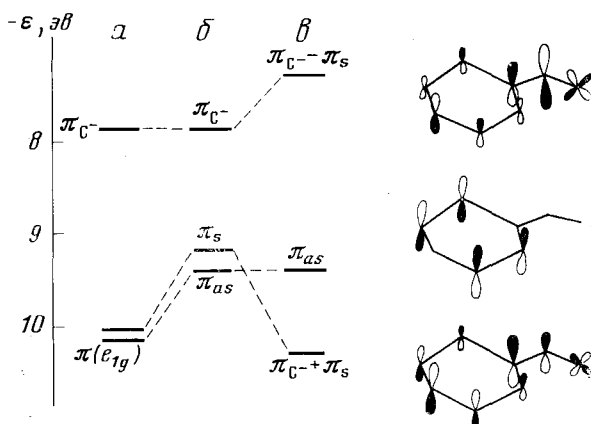


Рис. 16. Анализ методом ППДП/2 электронного строения соединения (XXIX); орбитальные энергии соединения (XXVII) и бензола (a) и соединения (XXIX) с учетом кулоновского взаимодействия и без учета сопряжения илидного и фенильного фрагмента (б) и с учетом обоих форм взаимодействия (в)^{94, 104}

Наблюдаемое экспериментально расщепление энергий π_{as} - и $\pi_s + \pi_c$ -орбиталей, особенно значительное в случае $\text{Me}_3\text{P}=\text{NPh}$, свидетельствует о сопряжении «карбанионного» центра с фенильным заместителем.

Примечательно, что энергия ионизации с π_{as} -, так и с $\pi_s + \pi_c$ -орбиталей меньше, чем потенциал ионизации бензола. Это свидетельствует о том, что не только PI_1 , но и энергии ионизации электронов с орбиталей, преимущественно локализованных в фенильном заместителе, уменьшаются под воздействием поля отрицательного заряда «карбанионного» центра. Расчеты методом ППДП/2 (рис. 16), полученные в работе¹⁰⁴, позволяют отчетливо увидеть последовательное влияние эффекта поля и сопряжения на энергии верхних занятых орбиталей.

* * *

Выше были рассмотрены ФЭ-спектры соединений двух-, трех- и четырехкоординированного фосфора. Полученная информация об электронном строении молекул в газовой фазе велика и интерпретирована достаточно однозначно, она свидетельствует о плодотворности применения метода ФЭС в химии органических соединений фосфора, столетие со дня рождения одного из основателей которой, академика А. Е. Арбузова, отмечает научная общественность страны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. И. Вилесов, Б. Л. Курбатов, А. Н. Теренин, ДАН СССР, 138, 797, 1329 (1961).
2. D. W. Turner, M. J. Al-Joboury, J. Chem. Phys., 37, 3007 (1962).
3. К. Зигбан, К. Нордлинг, Электронная спектроскопия, «Мир», М., 1972.
4. D. W. Turner, C. Baker, A. B. Baker, C. R. Brundle, Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley — Intersci., London, 1970.
5. А. Бейкер, Д. Беттеридж, Фотозлектронная спектроскопия, «Мир», М., 1975.
6. H. Bock, C. G. Ramsay, Angew. Chem., Intern. Edit., 12, 734 (1973).
7. D. Betteridge, M. Thompson, J. Mol. Struct., 21, 341 (1974).
8. В. Н. Неведов, Строение молекул и химическая связь, т. 3, М., ВИНТИ, 1975.
9. В. И. Вовна, Ф. И. Вилесов, Успехи фотоники, вып. 5, Изд-во ЛГУ, Л., 1975, стр. 3.
10. M. Beez, G. Bied, H. Bock, E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta, 56, 1028 (1973).
11. H. D. Martin, R. Schwesinger, Ber., 107, 3143 (1974).
12. R. Gilbert, E. Heilbronner, M. Hekman, H.-D. Martin, Там же, 106, 28 (1973).
13. В. В. Зверев, М. С. Эльман, Л. В. Ермолаева, Ю. П. Китаев, Ж. общ. химии, 44, 2272 (1974).
14. М. Е. Аконян, Успехи фотоники, вып. 5, Изд-во ЛГУ, Л., 1973, стр. 31.
15. D. G. Stretts, G. P. Ceasar, Molec. Phys., 26, 1037 (1973).
16. S. F. Nelsen, J. M. Buschak, P. J. Hintz, J. Am. Chem. Soc., 95, 2011, 2013 (1973).
17. J. P. Maier, D. W. Turner, J. Chem. Soc., Faraday Trans., II, 69, 521 (1973).
18. В. В. Зверев, В. И. Вовна, М. С. Эльман, Ю. П. Китаев, Ф. И. Вилесов, ДАН СССР, 213, 1117, 1319 (1973).
19. S. A. Cowling, R. A. W. Johnstone, J. Electron. Spectr., 2, 161 (1973).
20. J. P. Maier, D. W. Turner, J. Chem. Soc., Faraday Trans., II, 69, 196 (1973).
21. C. Batich, P. Bischof, E. Heilbronner, J. Electron. Spectr., 1, 333 (1973).
22. В. В. Зверев, Ю. П. Китаев, Механизмы гетеролитических реакций, «Наука», М., 1976, стр. 271.
23. L. L. Miller, V. R. Keck, T. Kolnig, N. Tuttebe, J. Am. Chem. Soc., 95, 5075 (1973).
24. E. Haselback, H. D. Martin, Helv. Chim. Acta, 57, 472 (1974).
25. K. N. Houk, J. K. George, K. E. Duke, Jr., Tetrahedron, 30, 523 (1974).
26. T. Koopmans, Physica, 1, 104 (1933).
27. М. Дьюар, Теория молекулярных орбиталей в органической химии, «Мир», М., 1973.
28. W. C. Richards, J. Mass Spectrom. Ion. Phys., 2, 419 (1969).
29. H. D. Pamuk, Theor. Chim. Acta, 28, 85 (1972).
30. F. Brogli, P. A. Clearc, E. Heilbronner, Angew. Chem., Intern. Edit., 12, 422 (1973).
31. E. Heilbronner, V. Hornung, F. H. Pinkerton, S. F. Thomas, Helv. Chim. Acta, 55, 289 (1972).
32. J. Spanget-Larsen, J. Electron. Spectr., 3, 369 (1974).
33. В. И. Вовна, Ф. И. Вилесов, С. Н. Лопатин, Опт. и спектр, 36, 436 (1974).

34. J. P. Maier, D. W. Turner, J. Chem. Soc. Faraday Trans., II, 68, 711 (1972).
35. A. Schweig, W. Thiel, J. Electron. Spectr., 3, 27 (1974).
36. C. R. Brundle, M. B. Robin, N. A. Kuebler, H. Basch, J. Am. Chem. Soc., 94, 1451, 1466 (1972).
37. J. C. Bunzli, D. C. Frost, C. A. McDowell, J. Electron. Spectr., 1, 481 (1972/1973).
38. P. Dechant, A. Schweig, W. Thiel, Angew. Chem., Intern. Edit., 12, 308 (1973).
39. K. Kimura, S. Katsumata, V. Achiba, H. Matsumoto, S. Naganura, Bull. Chem. Soc., Japan, 46, 373 (1973).
40. H. Ochling, W. Schafer, A. Schweig, Angew. Chem., 83, 723 (1971).
41. H. Ochling, A. Schweig, Tetrahedron Letters, 1970, 4941.
42. W. Schafer, A. Schweig, F. Bickelhaupt, H. Wermer, Angew. Chem., 84, 993 (1972).
43. A. Schweig, W. Schafer, K. Dimroth, Там же, 84, 636 (1972).
44. W. Schafer, A. Schweig, G. Märkl, K.-H. Heier, Tetrahedron Letters, 1973, 3743.
45. W. Schäfer, A. Schweig, F. Bickelhaupt, R. Vermeer, Rec. trav. chim. 93, 17 (1974).
46. C. Batich, E. Heilbronner, V. Hornung, A. J. Ashe, D. T. Clark, V. T. Copley, D. Kilcast, J. Scanlan, J. Am. Chem. Soc., 95, 928 (1973).
47. H. L. Hase, A. Schweig, H. Hahn, J. Badloff, Tetrahedron, 29, 475 (1973).
48. A. W. Potts, H. J. Lempka, D. G. Streets, W. C. Price, Phil. Trans. Roy. Soc., A268, 59 (1970).
49. A. W. Potts, W. C. Price, Proc. Roy. Soc., A326, 181 (1972).
50. S. Craddock, E. A. V. Ebaworth, W. J. Savage, R. A. Whiteferd, J. Chem. Soc. Faraday Trans., II, 68, 934 (1972).
51. S. Craddock, D. W. H. Rankin, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 68, 940 (1972).
52. P. J. Bassett, D. R. Lloyd, J. Chem. Soc., Dalton. Trans. 1972, 248.
53. D. Betteridge, M. Thompson, A. D. Baker, N. R. Kemp, Analyt. Chem., 44, 2005 (1972).
54. J. L. Berkosky, F. O. Ellison, T. H. Lee, J. Rabalais, J. Chem. Phys., 59, 5342 (1973).
55. A. H. Cowley, M. J. S. Dewar, D. W. Goodman, J. R. Schweiger, J. Am. Chem. Soc., 95, 6506 (1973).
56. A. H. Cowley, M. J. S. Dewar, D. W. Goodman, M. S. Padolina, J. R. Schweiger, Abstracts V Intern. Conf. on Organ. Phosphor. Chem., Gdansk, 1974.
57. A. H. Cowley, M. J. S. Dewar, D. W. Goodman, M. S. Padolina J. Am. Chem. Soc., 96, 2648 (1974).
58. В. В. Зверев, Ф. И. Вилесов, В. И. Вовна, С. Н. Лопатин, Ю. П. Китаев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 1061.
59. W. Schäfer, A. Schweig, Angew. Chem., 84, 898 (1972).
60. W. Schäfer, A. Schweig, G. Märkl, H. Hauptmann, F. Mathey, Там же, 85, 140 (1973).
61. T. B. Debies, J. W. Rabalais, Inorgan. Chem., 13, 308 (1974).
62. R. H. Staley, J. L. Beauchamp, J. Am. Chem. Soc., 96, 6252 (1974).
63. S. Elbel, H. Bergmann, W. Enßlin, J. Chem. Soc., Faraday Trans., II, 70, 555 (1974).
64. H. Schmidt, A. Schweig, F. Mathey, G. Muller, Tetrahedron, 31, 1287 (1975).
65. M. F. Lappert, J. B. Pedley, B. T. Wilkins, D. Stelzer, E. Unger, J. Chem. Soc., Dalton. Trans., 1975, 1207.
66. A. H. Cowley, M. J. S. Dewar, J. W. Gilje, D. W. Goodman, J. K. Schweiger, Chem. Commun., 1974, 340.
67. A. H. Cowley, M. J. S. Dewar, D. W. Goodman, J. Amer. Chem. Soc., 97, 3653 (1975).
68. H. Bock, Pure and Appl. Chem., 44, 343 (1975).
69. H. Goetz, F. Marschner, H. Judd, H. Pohle, Phosphorus, 6, 137 (1976).
70. J. H. Hiller, V. R. Saunders, Chem. Commun., 1970, 316, 1510.
71. J. H. Hiller, W. R. Saunders, Trans. Faraday Soc., 66, 2401 (1970).
72. H. L. Hase, A. Schweig, H. Hahn, J. Radloff, Tetrahedron, 29, 469 (1973).
73. Л. В. Гурвич, Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к протону, «Наука», М., 1974.
74. H. Boch, C. Wagner, J. Kroner, Tetrahedron Letters, 1971, 3713.
75. T. P. Debies, J. W. Rabalais, J. Electron. Spectr., 1, 355 (1973).
76. J. P. Meier, D. W. Turner, Disc. Faraday Soc., 54, 149 (1972).
77. О. А. Раевский, А. Н. Верещагин, Ю. А. Донская, Ф. Г. Халитов, И. Г. Малахова, Е. Н. Цветков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 453.
78. O. S. Khalil, J. L. Meeks, S. P. McGlynn, J. Am. Chem. Soc., 95, 5876 (1973).
79. J. W. Rabalais, R. J. Colten, J. Electron. Spectr., 1, 83 (1972).
80. В. В. Зверев, В. И. Вовна, Т. Н. Пылаева, Ю. П. Китаев, Ф. И. Вилесов, Ж. орган. химии, 11, 1719 (1975).
81. G. Wagner, H. Bock, Ber., 107, 68 (1974).
82. B. A. Sweigait, D. W. Turner, J. Am. Chem. Soc., 94, 5592, 5599 (1972).
83. A. D. Walsh, J. Chem. Soc., 1953, 2301.
84. D. Santry, J. Am. Chem. Soc., 90, 3309 (1968).
85. Н. М. Зарипов, В. А. Наумов, Л. Н. Тузова, ДАН СССР, 218, 1132 (1974).
86. Л. В. Вилков, Л. С. Хайкин, В. В. Евдокимов, Ж. структ. химии, 13, 7 (1972).
87. H. Bock, W. Fuß, Ber., 104, 1687 (1971).
88. В. И. Вовна, Канд. дисс., ЛГУ, Л., 1974.

89. В. И. Вовна, С. Н. Лопатин, Р. Петцольд, Ф. И. Вилесов, М. Е. Акопян, *Опт. и спектр.*, **34**, 868 (1973).
90. В. И. Вовна, С. Н. Лопатин, Р. Петцольд, Ф. И. Вилесов, М. Е. Акопян, Там же, **36**, 173 (1974).
91. В. И. Вовна, С. Н. Лопатин, Р. Петцольд, Ф. И. Вилесов, *Химия высоких энергий*, **9**, 9 (1975).
92. F. I. Vilesov, S. N. Lopatin, V. I. Vovna, R. Paetzold, K. Niendorf, *Z. phys. Chemie*, (Leipzig), **255**, 661 (1974).
93. Ф. И. Вилесов, С. Н. Лопатин, *Ж. техн. физ.*, **42**, 176 (1972).
94. K. Heinz, H. Bock, H. Dieck, *Angew. Chem.*, **87**, 197 (1975).
95. D. P. Santry, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **47**, 158 (1967).
96. H. Maramann, L. C. D. Groenweghe, L. J. Schaad, J. R. Van Wezer, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6107 (1970).
97. R. Paetzold, K. Niendorf, *Z. phys. Chemie* (Leipzig), **256**, 361 (1975).
98. D. Ya. Osokin, J. A. Safen, J. A. Nuretdinov, *Org. Magn. Res.*, **4**, 831 (1972).
99. Т. К. Семин, Т. А. Бабушкина, Г. Г. Якобсон, *Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии*, «Химия», Л., 1972.
100. М. И. Шандук, Н. И. Янчук, А. П. Греков, *Ж. орг. химии*, **10**, 2357 (1974).
101. Л. В. Вилков, Н. И. Садова, И. Ю. Зильберг, *Ж. структ. химии*, **8**, 528 (1967).
102. H. Oberhammer, *J. Naturforsch.*, **28A**, 1170 (1973).
103. C. J. Bullen, D. S. Stephens, R. J. Wade, *J. Chem. Soc. (A)*, 1969, 1804.
104. K. A. Ostoja Starzewski, H. Tom Dieck, H. Bock, *J. Organometal. Chem.*, **65**, 311 (1974).

Институт органической и физической
химии им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала АН СССР