

УДК 541.67

ЭФФЕКТ КЕРРА И СТРУКТУРА ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Р. П. Аршинова

Статья обобщает результаты исследований пространственной и электронной структуры фосфорорганических соединений с помощью эффекта Керра и комплексного использования эффекта Керра и других физических методов (дипольные моменты, деполяризация релеевского рассеяния света, спектральные методы). Проанализированы аддитивные значения рефракций, полярностей и поляризуемостей связей фосфора и приведены данные по конформационному анализу ациклических молекул и 4-х, 5-ти и 6-тичленных фосфорсодержащих гетероциклов.

Библиография — 130 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1544
II. Константы Керра соединений фосфора. Аддитивные значения полярностей и поляризуемостей связей фосфора	1546
III. Пространственные и электронные эффекты в соединениях трехвалентного фосфора	1556
IV. Изучение структуры соединений четырехкоординационного фосфора	1565

I. ВВЕДЕНИЕ

Распределение электронной плотности в молекуле — полярность — и способность электронного облака смещаться под действием электрического поля — поляризуемость — являются фундаментальными свойствами вещества, во многом определяющими его структуру и реакционную способность. Существует лишь несколько экспериментальных методов прямого изучения электрических и электрооптических характеристик молекул. Среди них важное место занимает метод дипольных моментов (ДМ), дающий информацию о полярности молекулы. Менее широко используемые методы двойного лучепреломления в электрическом поле (эффект Керра) и деполяризации релеевского рассеяния света являются уникальными при исследовании поляризуемости.

Поляризуемость α определяется как дипольный момент μ_{ind} , индуцированный электрическим полем единичной напряженности: $\alpha = \mu_{ind}/E$. Для изотропной частицы результирующий вектор индуцированного момента параллелен вектору приложенного поля E . Поляризуемости анизотропных частиц в параллельном и перпендикулярном вектору E направлениях не равны ($\alpha_{||} \neq \alpha_{\perp}$), и индуцированный диполь образует некоторый угол с вектором E .

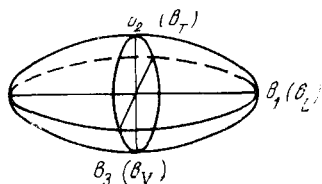
Анизотропность вещества приводит к возникновению явления двойного лучепреломления при наложении электрического поля, т. е. при данной длине волны λ показатель преломления n имеет различное значение для направлений параллельно и перпендикулярно приложенному полю, причем $\Delta n = n_{||} - n_{\perp} = B\lambda E^2$, где B — константа Керра, определяемая свойствами самого вещества. В химии используется молярная кон-

станта Керра ${}_mK$, представляющая собой разность молекулярных рефракций R для света, поляризованного параллельно и перпендикулярно E : ${}_mK = (R_{||} - R_{\perp})/E^2$. В смесях ${}_mK$ обладает свойством аддитивности, поэтому постоянная Керра смеси n изомеров имеет вид

$${}_mK_{\text{эксп}} = \sum_{i=1}^n {}_mK_i N_i \quad (1)$$

где N_i — молярные доли изомеров в смеси, $\sum N_i = 1$.

При теоретическом рассмотрении поляризуемость в разных направлениях описывают с помощью эллипсоида поляризуемости



с тремя главными осями b_1, b_2, b_3 для молекулы, или b_L, b_T и b_V — для отдельной связи, где b_L — продольная поляризуемость, а b_T и b_V — поперечная и вертикальная поляризуемости соответственно (буквой b обозначается оптическая поляризуемость, т. е. смещение электронов в электромагнитном поле световой волны). Предполагается, что b_L совпадает по направлению с направлением связи. Для аксиально-симметричных связей $b_L \neq b_T = b_V$.

В общем случае поляризуемость следует рассматривать как функцию ориентации частицы относительно направления поляризующего поля E . В прямоугольной системе координат каждая из компонент индуцированного момента (m_x, m_y, m_z) является функцией трех компонент E (E_x, E_y, E_z). В матричном виде можно записать $\mu_{ind} = \Phi E$, где Φ — тензор поляризуемости:

$$(\Phi) = \begin{vmatrix} b_{xx} & b_{xy} & b_{xz} \\ b_{yx} & b_{yy} & b_{yz} \\ b_{zx} & b_{zy} & b_{zz} \end{vmatrix}$$

Компоненты этого тензора представляют собой индуцированные моменты, возникающие в направлении оси i при действии поля по оси j . Тензор поляризуемости — это симметричный тензор II ранга. Инварианты этого тензора — его след и анизотропия, равная разности величин основных осей эллипсоида поляризуемости: $\gamma = b_L - b_T$. След тензора b определяет молекулярную рефракцию вещества. Составляющие тензора молекулярной поляризуемости тесно связаны со следующими тремя экспериментально определяемыми характеристиками молекулы:

1) с рефракцией R_{∞} , экстраполированной к бесконечной длине волны

$$P_E = R_{\infty} = \frac{4\pi N}{9} (b_{xx} + b_{yy} + b_{zz}), \quad (2)$$

где P_E — электронная поляризация. Определяемая из молекулярной рефракции поляризуемость представляет собой среднюю оптическую поляризуемость

$$\bar{b} = (b_1 + b_2 + b_3)/3 \quad (3)$$

2) с коэффициентом деполяризации рассеянного света ${}_2\delta_\infty^2$

$${}_2\delta_\infty^2 = \frac{(b_{xx} - b_{yy})^2 + (b_{xx} - b_{zz})^2 + (b_{yy} - b_{zz})^2 + 6(b_{xy}^2 + b_{xz}^2 + b_{yz}^2)}{(b_{xx} + b_{yy} + b_{zz})^2} \quad (4)$$

3) с молярной константой Керра вещества, содержащей анизотропный K_1 и дипольный K_2 члены

$${}_mK = K_1 + K_2 \quad (5)$$

$$K_1 = \frac{2\pi N}{9kT} \cdot \frac{P_D}{45P_E} [(b_{xx} - b_{yy})^2 + (b_{xx} - b_{zz})^2 + (b_{yy} - b_{zz})^2 + 6(b_{xy}^2 + b_{xz}^2 + b_{yz}^2)] \quad (6)$$

$$K_2 = \frac{2\pi N}{9kT} \cdot \frac{1}{45kT} [m_x^2(2b_{xx} - b_{yy} - b_{zz}) + m_y^2(2b_{yy} - b_{xx} - b_{zz}) + m_z^2(2b_{zz} - b_{xx} - b_{yy}) + 6(m_x m_y b_{xy} + m_x m_z b_{xz} + m_y m_z b_{yz})] \quad (7)$$

где P_D — деформационная поляризация.

Уравнение (7) включает компоненты ДМ вдоль осей координат, поэтому для нахождения ${}_mK$ необходимо знать величину и направление молекулярного ДМ.

Большинство исследований, проведенных ранее, связано с измерением эффекта Керра и рефракции^{1,2}. Изучение деполяризации релеевского рассеяния света открывает новые возможности как для прикладных целей структурного плана, так и при исследовании тонких внутримолекулярных взаимодействий и электронных перераспределений³.

Настоящий обзор посвящен рассмотрению основных результатов и возможностей, которые открываются перед исследователями фосфорорганических соединений при использовании метода эффекта Керра с привлечением в ряде случаев данных по релеевскому рассеянию света. Большое внимание уделено также методической стороне применения метода ДМ, так как величины ДМ во многом определяют корректность расчета ${}_mK$.

II. КОНСТАНТЫ КЕРРА СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА. АДДИТИВНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ПОЛЯРНОСТЕЙ И ПОЛЯРИЗУЕМОСТЕЙ СВЯЗЕЙ ФОСФОРА

1. Константы Керра соединений фосфора

Большие успехи, достигнутые в области применения электрооптических методов для изучения пространственной и электронной структуры органических соединений самых различных классов (см. обзоры¹⁻³), дали основание надеяться, что эти методы будут полезными для изучения фосфорорганических соединений, характеризующихся разнообразными внутримолекулярными электронными взаимодействиями: с неподеленной парой электронов (НЭП), кратной связью фосфора и т. д.

В табл. 1 представлены соединения фосфора, изученные с помощью эффекта Керра вплоть до 1977 г.⁴⁻³² (далее по тексту и в таблицах используется нумерация соединений, приведенная в табл. 1). Первые исследования в этой области, начиная с 1961 г., были проведены Ле Февром с сотр.^{4, 7, 11, 17, 20, 23, 32} для 20 одинаково замещенных соединений трех- и четырехкоординационного фосфора. Определенные трудности, которые будут отмечены ниже, ограничили дальнейшие структурные исследования.

ТАБЛИЦА 1

Опытные величины констант Керра соединений фосфора

Номер соединения	Соединение	Растворитель *	μ , D	$mK \cdot 10^{12} **$	Ссылка
А циклические соединения					
I	PCl_3	б	0,89	-10,9	4
II	$OPCl_3$	б	2,42	-73,8	4
	То же	ч	2,47	-46	5
III	$SPCl_3$	ч	1,37	65	5
IV	$CH_3OPCl_2 ***$	ц	1,97	30	6
V	$(CH_3O)_3P$	б	1,81	38	7
VI	$(C_2H_5O)_3P$	б	1,80	-4,4	7
VII	$(iso-C_3H_7O)_3P$	б	1,82	-47	7
VIII	$(n-C_{10}H_{21}O)_3P$	б	1,75	-153	7
IX	$(C_6H_5O)_3P$	б	1,51	-52	7
	То же	ц	1,63	32,5	8
X	$(CH_3O)_3PO$	б	3,18	-88	7
XI	$(C_2H_5O)_3PO$	б	3,12	-135	7
XII	$(n-C_3H_7O)_3PO$	б	3,18	-184	7
XIII	$(iso-C_3H_7O)_3PO$	б	2,84	-128	7
XIV	$(C_5H_{10}O)_3PO$	б	3,14	-207	7
XV	$(трет-C_4H_9O)_3PO$	ч	2,33	63	9
XVI	$(C_6H_5O)_3PO$	б	2,89	-133	7
XVII	$(CH_3O)_3P$	ч	2,71	138	10
XVIII	$(CH_3)_3P$	д	1,19	-10,1	11
XIX	$(CH_3)_3PO$	д	4,39	-39,5	11
	То же	б	4,29	387	11
XX	$(CH_3)_3PS$	д	4,87	634	11
	То же	б	4,73	1,1	11
XXI	$(ClCH_2)_3PO$	ч	2,34	-55	12
XXII	$(ClCH_2)_2(CH_3)_2PO$	ч	2,96	44	13
XXIII	$(ClCH_2)_2(CH_3)PO$	ч	2,57	33,6	14
XXIV	$(BrCH_2)_2(CH_3)_2PO$	ч	3,70	74	15
XXV	$(BrCH_2)_3PO$	ч	3,61	-128	15
XXVI	$CH_3P(O)Cl_2$	ч	3,35	-102	5
XXVII	$CH_3ClCHP(O)Cl_2$	ч	2,97	-68	16
XXVIII	$CH_3P(S)Cl_2$	ч	2,92	-13	5
XXIX	$CCl_3P(S)Cl_2$	ч	1,83	-66	5
XXX	$(C_6H_5)_3P$	б	1,50	-100	17
XXXI	$(C_6H_5)_2P(CH_3)_2$	ц	1,20	1**	18
XXXII	$(n-CH_3C_6H_4)_2P(CH_3)_2$	ц	1,40	$5 \pm 2^{**}$	19
XXXIII	$(n-CNC_6H_4)_2P(CH_3)_2$	д	4,40	132^{**}	18
XXXIV	$(C_6H_5)_2P(трет-C_4H_9)_2$	ц	1,50	2**	18
XXXV	$(n-CH_3C_6H_4)_2P(трет-C_4H_9)_2$	ц	2,12	$10 \pm 3^{**}$	19
XXXVI	$(C_6H_5)_3PO$	б	4,49	-828	20
	То же	ч	4,44	-590	21
XXXVII	$(n-ClC_6H_4)_3PO$	ч	3,14	-579	21
XXXVIII	$(m-ClC_6H_4)_3PO$	ч	4,78	-453	21
XXXIX	$(n-CH_3C_6H_4)_3PO$	ч	5,02	-1159	21
XL	$(m-CH_3C_6H_4)_3PO$	ч	4,57	-556	21
XLI	$(C_6H_5)_2P(O)CCl_3$	ч	3,81	240	22
XLII	$(n-CH_3C_6H_4)_2P(O)CCl_3$	ч	4,75	-1	22
XLIII	$(n-ClC_6H_4)_2P(O)CCl_3$	ч	2,82	100	22
XLIV	$(n-CH_3C_6H_4)_2P(O)(CH_3)_2$	ч	4,30	30**	18
XLV	$(n-ClC_6H_4)_2P(O)(CH_3)_2$	д	4,60	24,9**	18
XLVI	$(n-CH_3C_6H_4)_2P(O)(трет-C_4H_9)_2$	ч	4,85	44,4**	18
XLVII	$(C_6H_5)_3PS$	б	4,79	-446	20
XLVIII	тример фосфонитрилхлорида	б	0,14	2,1	23
1,3-Тиафосфетаны					
XLIX	3-хлор-3-тионо-	ч	2,18	205	24
L	3-метокси-3-оксо-	ч	2,76	-44	25
LI	3-метокси-3-тионо-	ч	2,68	6,8	25

ТАБЛИЦА 1 (Продолжение)

Номер соединения	Соединение	Растворитель *	μ , D	$mK \cdot 10^{12} **$	Ссылка
1,3,2-Диоксафосфоланы					
LII	2-хлор-***	ц	3,42	85,5	26
LIII	2-хлор-4-метил-	ц	3,47	102,8	26
LIV	DL-2-хлор-4,5-диметил-	ц	3,84	84,9	26
LV	мезо-2-хлор-4,5-диметил	ц	3,63	—61,1	26
LVI	2-хлор-4,4,5,6-тетраметил	ц	3,38	—53,8	26
LVII	2-хлор-2-оксо-	ч	4,72	313	126
LVIII	2-хлор-2-оксо-4-метил	ч	5,30	437	126
LIX	DL-2-хлор-2-оксо-4,5-диметил-	ч	5,50	405	126
LX	мезо-2-хлор-2-оксо-4,5-диметил	ч	5,49	334	126
LXI	2-хлор-2-оксо-4,4,5,5-тетраметил-	ч	5,89	602	126
LXII	2-хлор-2-тионо-	ч	4,57	479	126
LXIII	2-хлор-2-тионо-4-метил-	ч	4,83	968	126
LXIV	DL-2-хлор-2-тионо-4,5-диметил-	ч	5,45	675	126
LXV	мезо-2-хлор-2-тионо-4,5-диметил-	ч	5,38	676	126
LXVI	2-хлор-2-тионо-4,4,5,5-тетраметил-	ч	5,56	886	126
LXVII	пирокатехинфенилфосфит	ц	2,05	—35,5	8
LXVIII	пирокатехин-(о, о, п-три-трет-бутил-фенил) фосфит	ц	2,00	157	8
1,3,2-Диоксафосфоринаны					
LXIX	2-хлор-	ц	3,47	164	6,27
LXX	2-хлор-5,5-диметил ***	ц	3,66	215	6,27
	То же	д	3,21	198	6,27
LXXI	2-хлор-4-метил-	ц	3,60	121	27
LXXII	3,9-дихлор-2,4,8,10-тетраокса-3,9-спиро-[5,5]-ундекан	д	2,36	—69	6
LXXIII	2-хлор-5,5-дихлорметил-	ц	2,76	21,4	127
LXXIV	2-хлор-5,5-дибромметил-	ц	2,31	—23,2	127
LXXV	2-хлор-2-оксо-	ч	5,89	556	29
LXXVI	2-хлор-2-тионо-	ч	5,50	1355	30
LXXVII	2-хлор-2-тионо-4-метил-	ч	5,54	1195	30
LXXVIII	2-метил-2-оксо-	ч	4,24	63	29
LXXIX	2-трифенилметил-2-оксо-	ч	4,38	534	29
LXXX	цис-2,4-диметил-2-оксо-	ч	6,36	346	128
LXXXI	2-метил-2-тионо-	ч	3,90	4,36	30
LXXXII	2,4-диметил-2-тионо-	ч	5,37	1175	30
LXXXIII	цис-2-метокси-4-метил-	ц	2,87	12,5	31
LXXXIV	транс-2-метокси-4-метил-	ц	3,40	39,3	34
LXXXV	цис-2-метокси-2-оксо-4-метил-	ч	6,07	344	31
LXXXVI	транс-2-метокси-2-оксо-4-метил-	ч	4,46	165	31
LXXXVII	цис-2-метокси-2-тионо-4-метил-	ч	5,51	929	31
LXXXVIII	транс-2-метокси-2-тионо-4-метил-	ч	3,93	298	31
LXXXIX	2-фенокси-	ц	2,75	—83	129
XC	2-(п-бромфенокси)-	ц	3,82	470	129
XCI	2-(п-нитрофенокси)-	ц	6,32	3257	129
XCII ***	2-(о, о, п-три-трет-бутилфенокси)-	ц	2,82	—88	129
XCIII	2-(о-нитрофенокси)-	ц	3,44	63	129
XCIV	цис-2-гидро-2-оксо-4-метил-	ч	5,77	541	130
XCV	транс-2-гидро-2-оксо-4-метил-	ч	4,19	160	130
XCVI	2-гидро-2-оксо-5,5-диметил-	ч	4,72	274	130
XCVII	2-гидро-2-оксо-5,5-дихлорметил-	ч	4,55	142	127
XCVIII	2-гидро-2-оксо-5,5-дибромметил-	ч	4,51	28	127
XCIX	2-фенил-5,5-диметил-	ц	3,31	—298	—
C	CH ₃ C(CH ₂ O) ₃ P	д	4,15	368	32
CI	CH ₃ C(CH ₂ O) ₃ PO	д	7,10	1519	32
CII	CH ₃ C(CH ₂ O) ₃ PS	д	6,77	2637	32

ТАБЛИЦА 1 (Окончание)

Номер соединения	Соединение	Растворитель*	μ, D	$mK \cdot 10^{12} **$	Ссылка
1,3,2-Дитиафосфоринаны					
СIII	2-хлор-	ц	3,18	78	—
CIV	2-фенил-	ц	3,42	—344	—
CV	2-метил-2-тионо-	ч	4,22	639	—
CVI	2-метокси-2-оксо-1,2-оксафосфоринан	ч	4,46	314	128

* Растворители: д — диоксан σ — бензол, ч — четыреххлористый углерод, ц — циклогексан.

** Здесь и далее в тексте значения mK имеют множитель 10^{-12} . Исключения составляют соединения (XXXI) — (XXXV) и (XLIV) — (XLVI), для которых mK определялись с точностью до 10^{-11} .

*** Для этих соединений проведено измерение степени деполяризации релеевского рассеяния света $2\delta_{\infty}^2 \cdot 10^3$; ее значения равны 8,3 (IV); 11,4 (LII); 17,4 (LXX); 3,4 (XСII); 4,6 (СIII).

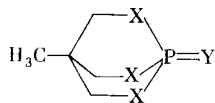
В Казани работы, связанные с определением констант Керра и степени деполяризации релеевского светорассеяния фосфорорганических соединений, начаты в 1970 г. под общим руководством академика Б. А. Арбузова.

2. Аддитивная схема расчета для соединений фосфора

Теоретическое рассмотрение электрических и электрооптических свойств молекул основывается на предположении об аддитивности этих свойств. Каждой химической связи или группе атомов можно приписать присущие им значения вектора ДМ и тензора поляризуемости. Обычно это осуществляется на основе экспериментальных данных, относящихся к ограниченному числу молекул, называемых модельными соединениями. Полученные таким образом параметры связей позволяют вычислить физические постоянные для обширной совокупности молекул. Аддитивные значения параметров связей являются эффективными и выражают не только свойства самих связей, но и влияние на них соседних заместителей в модельных соединениях. Взаимное влияние может измениться при переходе к системам с иным окружением; в таком случае отклонения от аддитивности служат мерой внутримолекулярного взаимодействия.

Справедливость валентно-оптической аддитивной схемы в нулевом приближении можно считать твердо установленной³³. Эта схема распространяется не только на значения ДМ и анизотропных поляризуемостей связей, но и на значения производных этих величин по изменению длины связи, являясь тем самым основой современной теории интенсивностей в ИК- и КР-спектрах, хорошо согласующейся с опытом³³.

Для соединений фосфора в качестве модельных соединений выбирают простейшие одинаково замещенные молекулы, где заведомо отсутствует конформационная изомерия. Это вещества типа PX_3 и $Y=PX_3$, в которых ось симметрии третьего порядка совпадает с направлением результирующего дипольного момента связей $P-X$ и $P=Y$ и с направлением продольной оси b_1 молекулярного эллипсоида поляризуемости. Для нерегулярных групп $P-X-R$, где $X=O, S, NR$ и т. д., как модельные соединения используются^{32, 34} жестко закрепленные бициклические системы типа



$Y = N\dot{E}P, O, S$

где невозможно внутреннее вращение. Исходя из экспериментально определенных величин ДМ и ${}_mK$ и проводя векторное или тензорное разложение с вычетом известных параметров углеродных связей, можно вычислить соответствующие аддитивные значения параметров связей фосфора. Как отмечено выше, для нахождения величин осей эллипсоидов поляризуемости необходимо также привлечение данных по рефракции.

Численные значения рефракций связей фосфора наиболее полно и подробно проанализированы Толкмисом³⁵. Основываясь на большом экспериментальном материале (для 500 соединений фосфора), он пришел к выводу, что рефракция рассматриваемой связи зависит как от окружения при самом атоме фосфора, так и от природы заместителя в цепи $P-X-R$. Наиболее часто используемые значения рефракций связей фосфора представлены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Рефракция связей фосфора для D -линии Na^{35}

Связь	R_D	Связь	R_D	Связь	R_D
НЭП P^{III}	5,4	$P-NC_2$	1,3	$P-Cl$	6,95
$P-OH$, $P-OP$	1,45	$P-N=C$	1,9	$P-Br$	10,2
$P-OC$, $P-OSi$	1,35	$P-C_{sp^3}$	1,85	$P-Si$	3,4
$P-SH$	6,25	$P-C_{аром}$	2,75	$P-P$	3,5
$P-SC$, $P-SSi$	5,65	$P-C\equiv N$	2,55	$P=O$	4,15
$P-SP$	5,3	$P-CCl_3$	2,7	$P=S$	11,9
$P-SeP$	7,3	$P-C=O$	2,05	$P=Se$	15,6
$P-NH_2$	1,7	$P-H$	2,2	$P=N$	5,8
$P-NHC$, $P-NP$	1,5	$P-F$	1,5		

Из изложенного выше следует, что создание аддитивной схемы расчета базируется на сопоставлении данных для соединений трех- и четырех-координационного фосфора. Первые из них (PX_3) служат основой для нахождения параметров связи $P-X$. Параметры связи $P=Y$ определяются как векторная или тензорная разность соответствующих экспериментальных величин для PX_3 и YPX_3 . Слабым местом такого расчета является предположение о неизменности параметров связей $P^{III}-X$ и $P^{IV}-X$. Очевидно, в большинстве случаев неточность результата должна компенсироваться в неявном виде за счет некоторого искажения величин для $P=Y$. Однако различие обусловлено не только разным состоянием гибридизации центрального атома, но и неопределенностью вклада в искомые параметры от НЭП P^{III} в исходных молекулах PX_3 .

3. О влиянии величины дипольного момента НЭП на результаты расчетов

В литературе широко дискутируется вопрос о степени смещения центра тяжести электронного облака НЭП относительно положительно заряженного ядра атома (\bar{x}), которая определяет величину ДМ НЭП: $m_{НЭП} = 2e\bar{x}$. Однако непосредственное экспериментальное определение \bar{x} весьма затруднительно. Предложенные методы^{36, 37} трудоемки и не очень надежны, так как ошибка эксперимента близка к предполагаемому смещению заряда. Для атома фосфора с валентным углом $93,4^\circ$ из анализа интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах³⁶ получено значение 0,2 Д. Сопоставление экспериментальных ДМ триарилфосфинов и валентных углов привело авторов³⁸ к выводу, что максимальная величина ДМ НЭП P^{III} равна 2,93 Д. Из квантовомеханических расчетов следуют меньшие значения: 1,35 Д²⁷ (валентный угол 100°) и 1,15 Д в фосфине³⁹.

Согласно⁴⁰, ДМ триалкилфосфинов (1,6 Д) представляет собой $m_{\text{НЭП}}$ вследствие близости значений электроотрицательности атомов углерода и фосфора. Неизвестный параметр можно определить на основе векторной аддитивной схемы для ДМ нескольких соединений, задавая $m_{\text{НЭП}}$ как самостоятельный вектор наравне с ДМ связей, как это было сделано в⁴¹⁻⁴³; получено $m_{\text{НЭП}}=0,92$ Д⁴¹ и $m_{\text{НЭП}}=1,49$ Д⁴³. Расчеты подобного рода чувствительны к выбранным угловым параметрам. При равенстве последних зависимость между молекулярными и искомыми ДМ в большинстве случаев оказывается линейной, отклонения от линейности обуславливаются не только вкладом от момента НЭП, но и факторами неаддитивности, появляющимися вследствие взаимного влияния атомов и различия в валентных углах. В таких случаях малое по абсолютной величине изменение фактора неаддитивности в конечном счете может привести к широкой вариации определяемых параметров. Именно этим объясняется довольно большое отличие ($\sim 0,6$ Д) значений, найденных в⁴¹ и⁴³.

Таким образом, вопрос об абсолютной величине момента НЭП атома фосфора пока можно считать открытым. Но в свете задач, решаемых с помощью метода ДМ и эффекта Керра, важно выявить влияние, оказываемое дипольным моментом неподеленной пары $m_{\text{НЭП}}$ на величину и направление результирующего ДМ. Рассмотрим эту проблему для неодинаково замещенных молекул типа $P(ABC)$, так как для молекул с симметричным замещением $m_{\text{НЭП}}$ в неявном виде входит в значения моментов связей атома, полученных векторным разложением экспериментальных ДМ модельных соединений. Три симметрично замещенных соединения PA_3 , PB_3 , PC_3 с молекулярными ДМ, равными μ_A , μ_B , μ_C , служат модельными соединениями для определения моментов связей $P-A$, $P-B$, $P-C$, обозначенных m_A , m_B , m_C . Момент каждой связи m_i (где $i=A, B, C$) вычисляется как

$$m_i = \frac{\mu_i - m_{\text{НЭП}}}{3 \cos \alpha}, \quad (8)$$

где α — угол, образуемый связью и осью симметрии 3-го порядка (рис. 1). Тогда ДМ соединения $P(ABC)$ μ выражается в виде следующей суммы:

$$\begin{aligned} \mu^2 = [m_{\text{НЭП}} + \cos \alpha (m_A + m_B + m_C)]_z^2 + [m_A \sin \alpha - \\ - \frac{1}{2} (m_B + m_C) \sin \alpha]_x^2 + [2(m_B - m_C) \sin \alpha]_y^2. \end{aligned} \quad (9)$$

Подстановка в это выражение моментов связей, определенных для симметричных соединений по (8) (при одинаковых углах) приводит к конечному выражению

$$\begin{aligned} \mu^2 = \left[\frac{(\mu_A + \mu_B + \mu_C)}{3} \right]_z^2 + \left[\frac{(2\mu_A + \mu_B + \mu_C)}{6} \operatorname{tg} \alpha \right]_x^2 + \\ + \left[\frac{2(\mu_B - \mu_C)}{3} \operatorname{tg} \alpha \right]_y^2, \end{aligned} \quad (10)$$

в котором $m_{\text{НЭП}}$ полностью сокращается.

Уравнение (10) показывает, что для определения величины и направления результирующего молекулярного момента несимметрично замещенных соединений в большинстве случаев (за исключением веществ типа $PH_n(CH_3)_{3-n}$ с $n=1-3$, где валентные углы у фосфора значительно меньше 100°) нет никакой необходимости вводить вектор момента

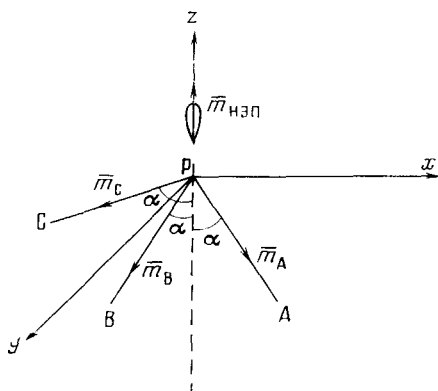


Рис. 1. Расположение молекулы P(ABC) в прямоугольной системе координат

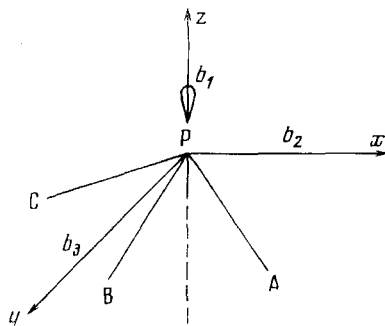


Рис. 2. Направления осей эллипсоида поляризуемости молекулы P(ABC)

НЭП как самостоятельный. Поскольку рассмотренные соединения (PA_3 , PB_3 , PC_3 , P(ABC)) могут отличаться внутримолекулярным взаимодействием, в уравнения (9) и (10) следует ввести вклады от момента взаимодействия, названного выше фактором неаддитивности.

4. Дипольные моменты связей фосфора

Расположение связей у атома фосфора может быть рассмотрено, как близкое к тетраэдрическому, если четвертая связь представляет собой НЭП.

В математическом виде это аналогично тетраэдрической ориентации связей у углеродного атома; следовательно, вектор момента НЭП аналогичен вектору ДМ связи C—H, который служит основой для определения ДМ всех остальных связей органических соединений. Из уравнения (10) следует, что абсолютная величина $m_{\text{НЭП}}$ не оказывает влияния на результаты расчетов, но она тесно связана с промежуточными значениями m_i , т. е. с моментами связей. Именно этим фактом можно объяснить существование нескольких наборов моментов связей, отличающихся исходными данными. Основным требованием корректного расчета ДМ поэтому является единство начальных параметров. Для соединений фосфора количество таких систем параметров увеличивается за счет разной абсолютной величины $m_{\text{НЭП}}$, принимаемой авторами разных работ.

Одна из первых работ по анализу ДМ фосфорорганических соединений была выполнена в Казани А. Е. Арбузовым и П. И. Раковым⁴⁴. Наиболее полно и систематично ДМ связей впервые были рассмотрены Б. А. Арбузовым и Т. Г. Шавшой^{45–47}. В настоящее время предполагается, что величины моментов связей в значительной мере зависят от окружения при атоме фосфора. В табл. 3 приведены некоторые наиболее широко используемые при расчетах ДМ связей. Если $m_{\text{НЭП}} \neq 0$ и если моменты связей определены из ДМ несимметрично замещенных относительно атома фосфора соединений, то в табл. 3 вслед за величиной ДМ в скобках указаны принимаемое авторами значение $m_{\text{НЭП}}$ и ближайшее окружение у атома фосфора. Значения ДМ, вычисленные с учетом $m_{\text{НЭП}}$, кажутся в свете существующих теоретических представлений более достоверными. Однако при расчете ДМ по аддитивной схеме, как показано выше, это не имеет существенного значения и приводит к идентичным результатам.

Из приведенных в табл. 3 данных вытекает, что ДМ связей фосфора весьма чувствительны к окружению, и поэтому при анализе ДМ соединений фосфора желательно рассмотрение всей совокупности связей. Весьма перспективным в этом плане представляется метод изоэлектрических карт⁶, позволяющий одновременно находить связевые и структурные параметры. Подробно он описан в разделе IV на примере 1,3,2-диоксафосфоринановых производных.

ТАБЛИЦА 3

Дипольные моменты связей фосфора

Связь	ДМ связи, Д
P—O	—0,48 ⁴⁸ ; —0,6 ¹⁰ ; —0,75 ⁴⁹ ; 0 ^{6,50*} ; 0,54 (1,35) ²⁷ ; 1,1 (0,91) ¹²
P—S	—0,85 ¹ [S ₂ P (S) Cl] ^{**} ; —0,25 ⁵² [S ₂ P (S) Cl] ^{**} ; —0,58 ⁵² [S ₂ P (S) Cl] ^{*†} ; —0,8; 0 (0,92) ⁴²
P—F	0,72 ²⁴ ; 1,4 (0,91) ⁴² ; —0,56 ⁵⁰ ; 1,02 ⁵³
P—Cl	0,66 ⁵⁴ ; 0,56 ²⁷ ; 0,81 ⁵³ ; 1,53 (1,35) ²⁷ ; 1,2 (0,9) ⁴² ; —0,42 ⁴⁹
P—Br	0,36 ⁵³ ; 1,1 (0,9) ⁴²
P—I	0,0 ⁵³ ; 0,7 (0,9) ⁴²
P—H	—0,36 ²⁹ ; 0,1 (0,9) ⁴² ; 0,371 (0,2) ⁵⁵ ; 1,0 [O ₂ P (O) H] ⁵⁶ ; —0,36 [O ₂ P (O) H]; —0,13÷0,67 ³⁶
P—Se	1,24 ⁵⁷
P—N	0,31 ⁵⁸ ; —1,4 и —2,10 (P—Cl) ^{58**} ; ~0 (P—NMe ₂) ⁵⁸ ; —0,8 (P=S) ^{58**} ; 0,03 ⁵⁹ ; 0,4 (1,35) ⁶⁰ ; 0,8 (P) ^{IV 60} ; —0,8; —1,8; —1,4 (PNCO) ⁶¹
P—C _{sp} ³	—0,58 ²⁴ ; —0,39 (Et ₃ P) ⁵⁴ ; —0,6 ⁶² ; —0,1 (0,9) ⁴² ; —0,94 ⁵⁰ ; 0,690 (0,2) ⁵⁵ ; —1,11 ⁴⁹
P—C _{sp} ^{3*} (олефин)	—0,7 (0,9) ⁴² ; —0,75 ⁰ ; —0,9 ⁶² и —0,82 ⁶³ [(C=C) O ₂ PO]
P—C _{sp} ² (фенил)	—0,39 ⁶⁵ ; 0,4 (0,9) ⁴² ; —0,16 (Me ₂ PC ₆ H ₅ Me-n) ¹⁹ ; —0,57 [(мет-С ₄ H ₉) ₂ PC ₆ H ₄ Me-n] ¹⁹
P—C _{sp}	1,3 (0,9) ⁴² ; ~0,5 [(C≡C) O ₂ PO] ⁶²
P=N	0,6 ⁵⁰ ; 2,27 ⁶⁶
P=O****	4,1 ⁴² и 3,13 ⁵ [Cl ₃ PO]; 3,0 [R ₂ N ₃ PO] ⁵ ; 4,1 и 3,40 ⁵ [Me ₃ PO]; 2,95 [Ph ₃ PO] ^{5,20} ; 2,95 ^{20,34} ; 2,90 ⁶⁷ ; 3,9 (0,9) ⁴² [O ₃ PO]; 3,40 [C ₂ P (O) Cl] ²⁴
P=S*****	2,62 ³⁴ ; 3,97 (1,35) ³⁰ ; 3,2 ⁵³ ; 3,6 (0,9) ⁴² [O ₃ PS]; 2,03 ⁵ ; 3,2 (0,9) ⁴² ; 3,88 ⁵ ; 4,6 (0,9) ⁴² [C ₃ PS]; 3,3 ^{20,5} [Ph ₃ PS]; 3,26 [C ₂ (O) PS] ²⁴ ; 3,15 ²⁴ и 2,63 ⁵ [C ₂ ClPS]; 2,91 [C ₂ FPS]

* Несмотря на одинаковое значение m_{P-O} в ⁶ и ¹⁰ расчет проводился на основании различных исходных данных: в ⁶ для этих целей использовали $m_{C-O} = 1,12$ Д, найденный из ДМ тетрагидропирани и 1,3-диоксана ($m_{H-C} = 0,28$ Д, $m_{H\dot{N}H} = 0$), значение m_{P-O} вычислено из ДМ бициклического фосфита С; в ¹⁰ момент $m_{Alk-O} = 0,87$ Д определяли по данным измерения ДМ диалкиловых эфиров после исключения вклада в поляризацию вращательных колебаний молекулы, расчет m_{P-O} сделан на основе соединения с незакрепленными в пространстве связями—триэтилфосфита, для которого была принята *цис*, *цис*, *цис*-конформация, не подтвержденная впоследствии электронографическим исследованием триметилфосфита ⁷⁰.

** В^{52,58} при расчете m_{P-S} и m_{P-N} момент связи P=S рассматривался как постоянная величина, равная 2,62 Д.

*** В^{48,63—65} определен момент взаимодействия в различных сопряженных системах.

**** В^{50,60,68} установлена высокая чувствительность $m_{P=O}$ к электроотрицательностям заместителей: $m_{P-O} = 4,80 - 0,353 \Sigma X$, где X — «константа сдвига» Томаса — Чаттендена.

***** Согласно^{60,69}, $m_{P=S} = 9,75 - 0,924 \Sigma X$.

5. Анизотропия поляризуемости связей фосфора

При расчете аддитивных значений параметров эллипсоидов поляризуемости связей фосфора, также как и в случае ДМ, неясным остается вопрос об учете вклада НЭП.

Поместим симметрично замещенную молекулу PA_3 , PB_3 или PC_3 в прямоугольную систему координат так, как это показано на рис. 2 для молекулы $P(ABC)$. Обозначая молекулярную анизотропию поляризуемости $\Gamma_i = b_1 - b_2$, можно вычислить анизотропию поляризуемости i -й связи

$$\gamma_i = \frac{\Gamma_i - \gamma_{НЭП}}{4,5 \cos^2 \alpha - 1}. \quad (11)$$

ТАБЛИЦА 4

Параметры эллипсоидов поляризуемости связей и групп атомов в соединениях фосфора

Группа атомов или связь	b_1 или b_L	b_2 или $b_T = b_V$	Соединение	Ссылка
O_3P	4,13	3,50	C	32
$P^{III} - O$	0,86	1,45	C	1
$P^{III} - O$	1,09	1,34	LXXXIV	129
$P^{III} - O$	2,28	0,74	IV	6
$P^{III} - O$	2,52	0,62	XCIX	**
$P^{III} - O$	2,54	0,61	LII	6
$P^{III} - O$	3,05	0,35	LXX	6
$P^{III} - O$	3,32	0,21	XCII	129
$P^{III} - O(Ph)$	2,82	0,47	XCII	129
O_3PO	4,19	2,75	CI	32
O_3PS	8,69	4,92	CII	32
$P^{IV} - O$	0,15	0,74	CI	32
$P^{III} - C_{sp^3}$	2,28	0,79	XVIII	11
$P^{IV} - C_{sp^3}$	1,57	0,08	XIX	11
$P^{III} - C_{sp^2} (арил)$	1,20	1,50*	—	1
$P^{III} - C_{sp^2} (арил)$	3,28	0,79	—	**
$P^{IV} - H$	0,1	1,2	XCIV, XCV	130
$P^{III} - S$	3,24	2,59	CIII	**
$P^{III} - Cl$	5,12	2,46	I	4
$P^{III} - Cl$	4,55	2,75	IV	6
$P^{III} - Cl$	3,60	3,23	LII	6
$P^{III} - Cl$	2,46	3,79	CIII	**
$P^{III} - Cl$	2,21	3,91	LXX	6
$P^{IV} - Cl$	4,75	1,63	XXVIII	5
$P^{IV} - Cl$	4,14	1,75	II	4
$P^{IV} - Cl$	1,76	3,07	LXXVI	30
$P = O$	2,0	1,50	XIX	11
$P = O$	2,08	1,43	LXXV	5
$P = O$	2,19	1,38	CI, XCIV	32
$P = O$	2,54	1,02	II	5
$P = S$	6,72	3,46	CII	32
$P = S$	7,0	3,90	XX	11
$P = S$	7,47	3,08	XXVIII, XXIX	5
$P = S$	7,88	2,72	III	5

* Вычислено из молекулярной рефракции и эмпирического уравнения, связывающего b_L и длину связи¹.

** Вычислено автором данного обзора.

*** См. раздел III.

Разности диагональных элементов и недиагональные составляющие матрицы молекулярного тензора поляризуемости молекулы $P(ABC)$, которые необходимы для расчета ${}_mK$, вычисляются в соответствии с уравнениями (6) и (7):

$$\begin{aligned} b_{xx} - b_{yy} &= -\gamma_A(1 - \cos^2 \alpha) - \sum_{i=B, C} 0,5\gamma_i(1 - \cos^2 \alpha); \\ b_{xx} - b_{zz} &= \gamma_A(1 - 2\cos^2 \alpha) + \sum_{i=B, C} \gamma_i(0,25 - 1,25\cos^2 \alpha) - \gamma_{НЭП}; \\ b_{yy} - b_{zz} &= -\gamma_A\cos^2 \alpha + \sum_{i=B, C} \gamma_i(0,75 - 1,75\cos^2 \alpha) - \gamma_{НЭП}; \\ b_{xy} &= \sum_{i=B, C} (\mp \gamma_i \sin^2 \alpha \cdot \cos 60^\circ \cdot \sin 60^\circ); \\ b_{xz} &= -\gamma_A \cos \alpha \cdot \sin \alpha + \sum_{i=B, C} (\gamma_i \cos \alpha \cdot \sin \alpha \cdot \cos 60^\circ); \\ b_{yz} &= \sum_{i=B, C} (\mp \gamma_i \cos \alpha \cdot \sin \alpha \cdot \cos 60^\circ). \end{aligned} \quad (12)$$

Подстановка γ_i из уравнения (11) в (12) приводит к выражениям, в которых после соответствующих математических операций вклад от НЭП исчезает и остаются только экспериментально определяемые величины Γ_A , Γ_B и Γ_C , т. е. нет необходимости учитывать в явном виде эллипсоид поляризуемости НЭП. Принимая во внимание абсолютную величину поляризуемости НЭП $b = 6,3 \text{ \AA}^3$, найденную Толкмисом³⁵, можно вычислить нужные параметры связей четырехкоординационного фосфора: они приравниваются к разностям осей эллипсоидов поляризуемостей связей и изотропной неподеленной пары трехвалентного атома. В табл. 4 приведены полученные таким способом параметры эллипсоидов поляризуемости связей и групп атомов.

Отметим широкую вариацию параметров поляризуемости связи в особенности при переходе от симметрично замещенных соединений к несимметрично замещенным. Это приводит к несостоятельности обычно используемого метода расчета таких систем (см. выше) и требует нетривиального подхода. В связи с этим в дальнейшем соединения трех- и четырехкоординационного фосфора рассматриваются отдельно.

6. Эффект растворителя

При практическом применении приведенных в табл. 1 значений следует обращать особое внимание на возможность взаимодействия исследуемых соединений с растворителем. Так, попытка Ле Февра использовать найденные параметры эллипсоидов поляризуемостей фосфитной и фосфатной групп для анализа структуры триалкилфосфитов (V)—(VIII) и триалкилфосфатов (X)—(XVI) оказалась неудачной⁷. Впоследствии обнаружилось, что экспериментальные значения ${}_mK$ в бензоле намного отличаются от определенных в других растворителях (см. данные для (IX), (XIX), (XX) и (XXVI) в табл. 1). Это объясняется образованием комплексов соединений фосфора с бензолом¹¹, поэтому выводы работ^{7, 17, 20} следует считать некорректными. Особой осторожности также требует применение эллипсоидов поляризуемостей связей, найденных для соединений (I), (II), (XXX), (XXVI), (XLVII), значения ${}_mK$ которых определялись в бензоле.

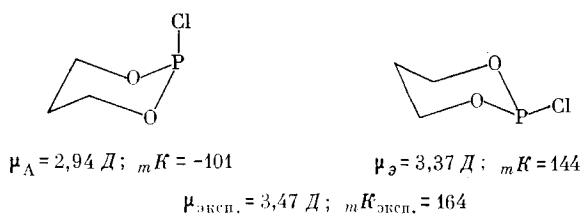
III. ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В СОЕДИНЕНИЯХ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА

Применение эффекта Керра в целях конформационного анализа и изучения внутримолекулярных электронных эффектов требует знания эллипсоидов поляризуемостей связей или групп атомов. Сопоставление экспериментальных и вычисленных для различных поворотных изомеров величин mK позволяет сделать выводы о пространственной структуре, а сравнение истинных и получаемых на основе аддитивного разложения эллипсоидов поляризуемостей открывает возможность анализа электронных перераспределений в сравниваемых молекулах. Расчет ДМ и mK производится на основании данных по длинам связей и валентным углам (для соединений фосфора см. обзоры⁷⁴⁻⁷⁶) по методу⁷⁷.

Из данных табл. 1 видно, что наиболее полно изучены mK 2-Х-1,3,2-диоксафосфоринановых молекул. Эти соединения являются традиционными для казанской школы химиков. Еще в начале 50-х годов А. Е. Арбузов с сотрудниками разработали методы синтеза различных насыщенных Р-содержащих гетероциклов⁷¹⁻⁷³ и начали первые исследования их физических и химических свойств.

Следует отметить, что соединения трехвалентного фосфора характеризуются разнообразнейшими эффектами взаимного влияния атома; об этом, в частности, свидетельствует широкая шкала изменений химических сдвигов на ядре атома фосфора ЯМР^{31P} (от -230 до $+450$ м. д.) по сравнению с четырех- (от -130 до $+115$ м. д.) и пятикоординационным фосфором (от -30 до $+100$ м. д.). В связи с этим возникает вопрос о правомерности использования обычных аддитивных параметров для расчета, так как без учета высокой чувствительности электрических и электрооптических характеристик связей к электронным взаимодействиям можно получить неверные результаты.

Это предположение подтвердилось при исследовании структуры одного из простейших 1,3,2-диоксафосфоринанов — 2-хлор-1,3,2-диоксафосфоринана (LXIX), существующего в виде единственного кресловидного конформера. Расчет ДМ и mK на основе параметров, найденных из ДМ и mK симметрично замещенных производных, соединения (LXIX) привел к выводу об экваториальности связи $P-Cl$ ²⁷:



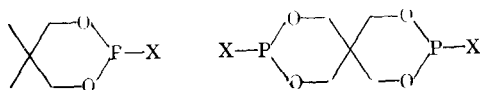
Это заключение не совпадало с электронографическими данными⁷⁸, с анализом спектров ПМР⁷⁹⁻⁸² и химических превращений⁸², но согласовывалось с расчетом контуров полос в колебательных спектрах⁸³. Возможно, неточности аддитивных параметров связей фосфора привели к ошибочным результатам методов ДМ и эффекта Керра.

Идеальным решением проблемы выбора аддитивных параметров для решения конформационных задач представлялось такое, при котором и связевые, и структурные параметры определяются одновременно. Учитывая что точный расчет mK невозможен без точных значений ДМ, рассмотрим сначала, насколько корректными являются использованные величины ДМ связей.

1. Характер распределения электронной плотности в 2-Х-1,3,2-диоксафосфоринанах

Одновременное определение ДМ связей фосфора (m_{P-O} и m_{P-X}) и ориентации (аксиальная или экваториальная) экзоциклического заместителя X, т. е. трех неизвестных параметров, возможно за счет расширения круга изучаемых соединений с заведомо одинаковой структурой (так называемые изоконформационные соединения), но с различным направлением молекулярных ДМ.

Для 2-Х-1,3,2-диоксафосфоринанов полезно сопоставление с их 5-спиро-аналогами, которые, как показывает рассмотрение стерических взаимодействий⁸⁴ и анализ спектров ПМР⁸⁵, действительно имеют одинаковое строение:



Симметрия спирановых соединений такова, что величина ДМ циклических связей P—O мало сказывается на конечных результатах вследствие взаимной компенсации m_{P-O} . Значение ДМ соединения (LXIX), вычисленное с обычными параметрами, для экваториальной конформации (3,37 Д) более близко к экспериментальному (3,47 Д), чем для аксиальной (2,94 Д), тогда как для спиро-аналога (LXXII) несомненна аксиальная ориентация связи P—Cl ($\mu_{aa}=2,01$; $\mu_{ea}=3,53$; $\mu_{эксп}=2,10$ Д°).

На основе данных для двух рассмотренных типов соединений предложена методика⁶ одновременного нахождения структуры и ДМ связей фосфора. В качестве неизвестных величин рассматривались полярности связей m_{P-O} и m_{P-X} . Векторное суммирование дипольных моментов связей позволяет выразить экспериментальные значения ДМ соединений как функции неизвестных величин m_{P-O} и m_{P-X} для аксиальной и экваториальной конформации. Каждое из трех уравнений описывает трехмерную поверхность в пространстве, определяемом координатами m_{P-O} , m_{P-X} , и результирующий. Сечение их плоскостью $\mu_{эксп}^2$ дает изолинии, проекции которых на плоскости m_{P-O} и m_{P-X} графически представлены на рис. 3 (при X=Cl). Метод может быть назван методом изоэлектрических карт. Возможно и аналитическое решение систем уравнений, но графическое является более простым и наглядным. Решения — совместный набор значений моментов связей для обоих типов соединений — это точки пересечения прямых, представляющих $\mu_{эксп}^2$ (LXXII), с кривыми, отвечающими $\mu_{эксп}^2$ (LXIX). Критерием справедливости того или иного решения будет требование физического смысла найденных значений, т. е. получаемые таким образом параметры не должны намного отличаться от таковых, найденных из ДМ симметрично замещенных соединений. Как видно из рис. 3, в случае экваториальной конформации связи P—Cl, моменты связей фосфора, удовлетворяющие одновременно экспериментальным величинам ДМ, имеют неправдоподобные значения; при аксиальной ориентации атома хлора приемлемым является единственное решение $m_{P-O}=-0,72$ О и $m_{P-Cl}=0,92$ Д°. Повышение полярности связи P—Cl в 2-хлор-1,3,2-диоксафосфоринане по сравнению с PCl₃ соответствует понижению частоты ЯКР⁸⁵ Cl и увеличению длины связи P—Cl⁸⁶.

Для X=NEt₂ из восьми возможных решений (рис. 4) реально только одно, когда $m_{P-O}=0,65$ и $m_{P-N}=0,37$ Д; оно соответствует экваториальной позиции связи P—N⁸⁷. В 2-фенил-1,3,2-диоксафосфоринанах (рис. 5)

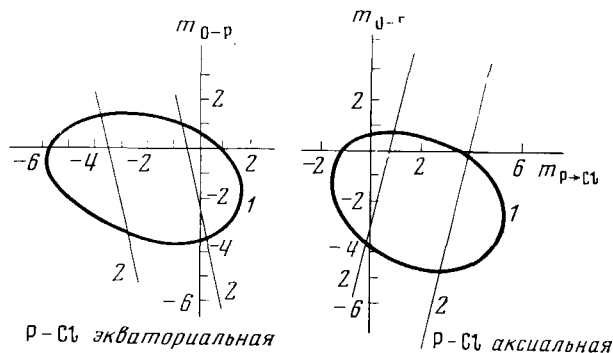


Рис. 3. Графическая зависимость квадратов ДМ соединений (LXX) (1) и (LXXII) (2) от величины ДМ связей Р—О ($m_{O \rightarrow P}$) и Р—Сl ($m_{P \rightarrow Cl}$)

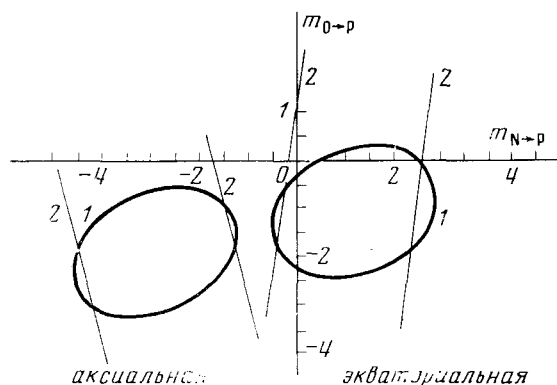


Рис. 4. Графическая зависимость квадратов ДМ 2-диэтиламино-1,3,2-диоксафосфоринана (1) и его 5-спиро-аналога (2) от величины ДМ связей Р—О ($m_{O \rightarrow P}$) и Р—N ($m_{N \rightarrow P}$)

наиболее вероятными являются два решения: для аксиально ориентированной фенильной группы $m_{Ph-P} = -0,95$; $m_{O-P} = 0,06$ Д и для ее экваториального положения $m_{Ph-P} = 0,96$; $m_{O-P} = 0,43$ Д. Привлечение данных по ДМ третьего изоконформационного соединения 2-фенил-5-нитро-5-метил-1,3,2-диоксафосфоринана ($\mu_{врсп} = 6,23$ Д⁸⁸) также не позволяет сделать выбор между этими двумя возможными решениями. Сопоставление экспериментальных ДМ трифенилфосфина и его три-*n*-замещенных показывает, что момент группы Ph—P направлен к бензольному ядру, поэтому мы отдаем предпочтение первому решению.

Симметричность замещения у атома фосфора в 2-алкокси-1,3,2-диоксафосфоринанах ($X = OAlk$) исключает необходимость определения ДМ связи Р—О, поэтому для них можно считать правомерным расчет ДМ с значением $m_{P-O} = 0^6$, найденным из ДМ бициклического фосфита С. Определение структуры соединений подобного типа представляет собой более сложную задачу, так как кроме положения экзоциклической связи следует определить ориентацию фрагмента Р—О—Alk относительно НЭП фосфора (*цис*, *транс* или *гош*, рис. 6). Графическое сопоставление значений μ^2 двух изоконформационных соединений — 2-этоксидиоксафосфоринана и 5-спиро-аналога (рис. 7, а) позволяет определить два

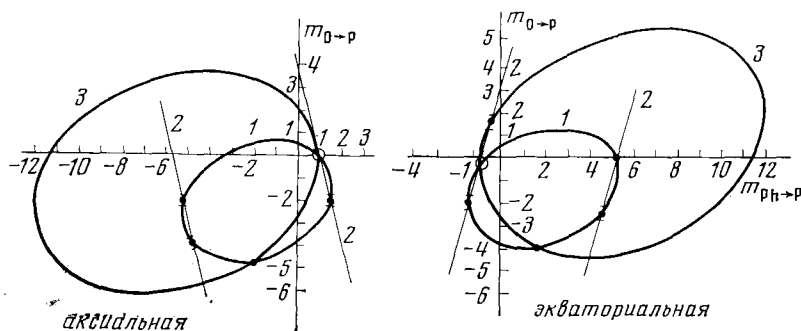


Рис. 5. Графическая зависимость квадратов ДМ 2-фенил-1,3,2-диоксафосфоринана (1), его 5-спиро-аналога (2) и 5-нитро-5-метилпроизводного (3) от величины ДМ связей Р—О ($m_{O \rightarrow P}$) и Rh—P ($m_{Rh \rightarrow P}$)

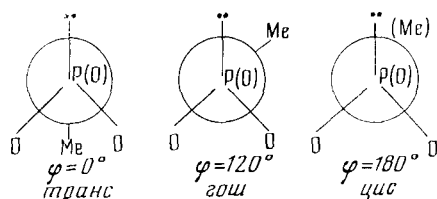


Рис. 6. Внутреннее вращение относительно экзоциклической связи Р—О, определяемое двугранным углом φ

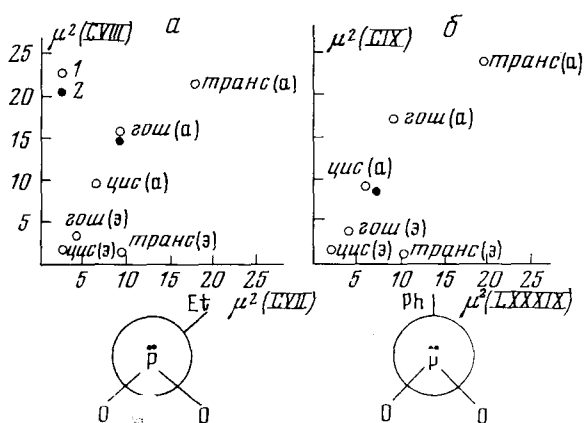


Рис. 7. Графическая зависимость квадратов ДМ 2-этоксн-1,3,2-диоксафосфоринана (CVII) и его 5-спиро-аналога (CVIII) (а) и квадратов ДМ 2-феноксн-1,3,2-диоксафосфоринана (LXXXIX) и его 5-спиро-аналога (CIX) (б): 1 — вычисленные значения, 2 — экспериментальные величины

неизвестных структурных параметра: аксиальное положение экзоциклической связи Р—О и *гош*-ориентацию этокси-группы⁸⁴. Применение аналогичной методики к 2-феноксн-1,3,2-диоксафосфоринанам (рис. 7б)^{84, 129} в предположении, что m_{P-O} для циклических и экзоциклической связи равны, приводит к выводу о *цис*-ориентации феноксн-группы. Однако в рассматриваемых соединениях окружение при атоме фосфора не являет-

ся строго симметричным, так как экзоциклическая связь Р—О соседствует с бензольным ядром, а не алкильной группой.

Изменение величин ДМ связей Р—О не должно привести к резкому изменению основных структурных выводов — они могут измениться только в пользу *гош*-конформации. Если не принимать во внимание структурные параметры, то неизвестных величин две — ДМ экзоциклической и циклических связей Р—О; поэтому вполне достаточно рассмотрение двух изоконформационных соединений, ДМ которых линейно не связаны: (LXXXIX) и его 5-спиро-аналога ($\mu_{\text{эксп}} = 2,89 \text{ Д}$). При составлении систем уравнений для *цис*- и *гош*-форм для $m_{\text{Р-О(Р)}}^{\text{III}}$ использовалось значение $1,10 \text{ Д}^8$. Решая совместно каждую из систем уравнений, получаем следующие параметры:

$$\begin{aligned} \text{для } \textit{цис}\text{-формы } m_{\text{О-Р (нецикл)}} &= 0,22, & m_{\text{О-Р (цикл)}} &= +0,8 \text{ Д} \\ \text{для } \textit{гош}\text{-формы } m_{\text{О-Р (нецикл)}} &= -0,8, & m_{\text{О-Р (цикл)}} &= +0,42 \text{ Д}. \end{aligned}$$

Выбор между этими двумя наборами, т. е. нахождение третьего структурного параметра, возможен только с привлечением дополнительных данных по ДМ других изоконформационных соединений: *n*-бром-ХС и *n*-нитро-производных ХСl. Результаты расчета показывают, что согласие с опытом достигается только для *цис*-формы. Полученные данные по полярности связей позволили оценить угол поворота бензольного ядра в *о*-замещенных (*о*-бром- и *о*-нитро-) производных. Опытные величины отвечают вычисленным для структуры, когда бензольное ядро перпендикулярно плоскости связей Р—О—С_{арил}.

Представленные на табл. 5 результаты по ДМ связей фосфора демонстрируют чрезвычайную электронную лабильность соединений трехвалентного фосфора в зависимости от окружения при нем.

ТАБЛИЦА 5

Дипольные моменты связей фосфора в 2-Х-1,3,2-диоксафосфоринанах O_2PX по данным метода изоэлектрических карт

Окружение при Р	ДМ	Заместитель X				
		O(Ph)	Cl	O(Et)	Ph	N(Et ₂)
O_2PX :	$m_{\text{Р-О}}$	-0,8	-0,72	-0,32	0,06	0,65
	$m_{\text{Р-X}}$	0,22	0,92	0,14	0,95	0,37
PX_3^* :	$m_{\text{Р-X}}$	0	0,56	0	1,18	0,31

* См. соответствующие ссылки табл. 3.

Подчеркнем еще раз, что полученные ДМ связей являются эффективными значениями, и таким образом, отражают характер перераспределения электронной плотности. Если провести сравнение с полярностями связей симметрично замещенных соединений фосфора, то обнаружится некоторое отклонение от этих значений для экзоциклических связей. Наибольшее отклонение $\Delta m_{\text{Р-Cl}} = 0,36 \text{ Д}$ направлено в сторону атома хлора и свидетельствует о его акцепторных свойствах. Гораздо большие изменения претерпевают внутрициклические связи Р—О: если в случае $\text{X} = \text{NEt}_2$ при почти неизменном $m_{\text{Р-N}}$ происходит перераспределение электронной плотности $\sim 0,4e$ от атома фосфора на соседние кислородные атомы, то при $\text{X} = \text{Cl}$, OPh почти такое же количество электронной плотности ($0,44e$) передается от циклических кислородных атомов на атом фосфора. Характер электронного перераспределения для $\text{X} = \text{OEt}$ и Ph приблизительно одинаков. Следовательно, в ряду $\text{O}_2\text{P-X}$

наблюдается сильное геминальное взаимодействие, зависящее от природы атома X и сильно отражающееся на свойствах связей O—P. Ниже рассмотрен возможный механизм такого взаимодействия.

2. Внутримолекулярные взаимодействия и анизотропия поляризуемости связи $\text{P}^{\text{III}}-\text{Cl}$

Задача одновременного нахождения эллипсоидов поляризуемости связей и конформации молекулы математически представляется более сложной, чем в случае ДМ. Рассмотрим эту задачу для группы O_2PCl в (LXX), так как нет никаких оснований для сомнения в правильности электрооптических параметров углеродных связей. Группа обладает плоскостью симметрии: поэтому следует определить четыре неизвестных параметра: три оси поляризуемости и их ориентацию, определяемую углом φ (рис. 8). Необходимым условием решения поставленной задачи является увеличение числа экспериментальных параметров либо за счет расширения круга изоконформационных соединений, либо за счет увеличения используемых методов. Также как и в предыдущем разделе рассмотрены (LXX) и его спироаналог (LXXII), определены их ${}_mK$. В качестве дополнительного метода привлекались данные по деполяризации рассеянного света для (LXX).

Экспериментальные величины ${}_mK$ (LXX), ${}_mK$ (LXXII) и ${}_2\delta_\infty^2$ (LXX) выражались как функции неизвестных величин $\gamma_{\text{P-O}}$ и $\gamma_{\text{P-Cl}}$ для аксиальной и экваториальной конформаций. В графическом виде полученные уравнения приведены на рис. 9. Границами прямоугольника обозначена область, за пределами которой значения поляризуемостей связей не имеют физического смысла. Анализ графической зависимости показывает, что общий набор значений $\gamma_{\text{P-O}}$ и $\gamma_{\text{P-Cl}}$ (точки пересечения прямых и эллипса) возможен только при аксиальном положении связи $\text{P}-\text{Cl}$, так как в этом случае три линии сходятся в одной области. Тензорное суммирование полученных $\gamma_{\text{P-O}}=2,7$ и $\gamma_{\text{P-Cl}}=-1,7$ дает эллипсоид поляризуемости группы PO_2Cl с $b_1=6,8$, $b_2=7,8$, $b_3=3,0 \text{ \AA}^3$ и углом φ , образованным b_1 и плоскостью фрагмента PO_2 , равным -7° (рис. 8). Главные оси эллипсоида поляризуемости группы PO_2Cl можно определить более точно, не рассматривая каждую связь в отдельности и, следовательно, не вводя предположения об их аксиальной симметрии ($b_T \neq b_V$). При решении трех уравнений для трех экспериментальных величин с привлечением полной поляризуемости группы ($17,56 \text{ \AA}^3$) относительно четырех неизвестных параметров получаем два набора эллипсоидов поляризуемости $b_1=6,437$, $b_2=3,369$, $b_3=7,537$, $\varphi=-13^\circ$ и $b_1=6,783$, $b_2=7,871$, $b_3=3,135$, $\varphi=-10^\circ$. Второй почти совпадает со значениями, полученными в приближении осевой симметрии, что служит доказательством правильности использованного подхода. Найденные величины хорошо описывают структуру 4-метилпроизводного (LXIX) и (LXXI) ⁶.

Определение осей эллипсоидов поляризуемости связей возможно при совместном рассмотрении данных двух родственных методов — двойного лучепреломления и деполяризации релеевского рассеяния света — для одного и того же соединения. Так, в случае 2-хлор-1,3,2-диоксафосфолача графическое представление экспериментальных значений ${}_mK$ и ${}_2\delta_\infty^2 \cdot 10^{-3}$ как функции двух неизвестных $\gamma_{\text{P-O}}$ и $\gamma_{\text{P-Cl}}$ показало ⁶, что единственно возможное решение, когда эллипс и прямая пересекаются, соответствует аксиальному положению атома хлора с $\gamma_{\text{P-O}}=1,93$ и $\gamma_{\text{P-Cl}}=-0,37 \text{ \AA}^3$ ⁶.

Постепенное применение рассмотренных выше методик определения анизотропии поляризуемости связей также может привести к положи-

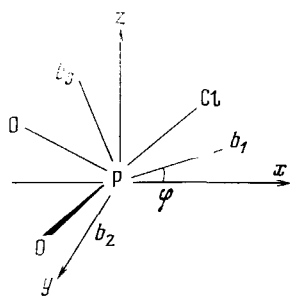


Рис. 8

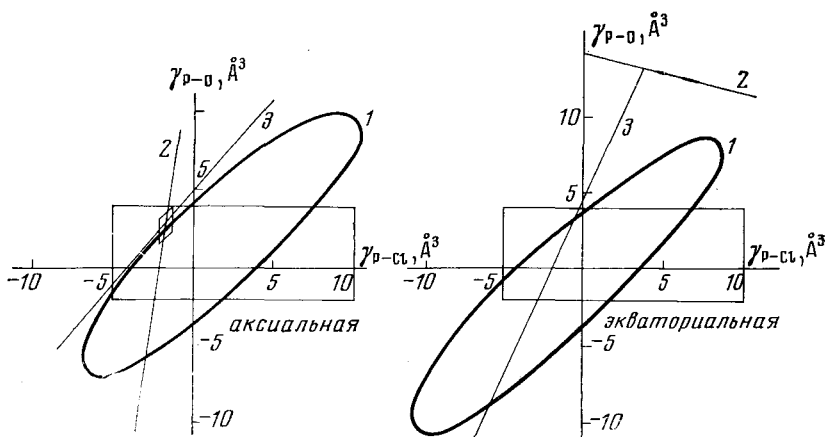
Рис. 8. Направления осей эллипсоида поляризуемости группы O_2PCl Рис. 9. Зависимость γ^2 (1) и K_2 (2) соединения (LXX) и ${}_mK$ (3) для (LXXII) от анизотропии поляризуемости связей $P-O$ и $P-Cl$: $|\gamma^2| = -2\delta\infty^2(b_{xx}+b_{yy}+b_{zz})^2$ 

Рис. 9

тельным результатам. Например, аналитическое решение систем двух уравнений для аксиальной и экваториальной конформаций 2-хлор-1,3,2-дитиафосфоринана (CIII), опытные величины ${}_mK=78$ и ${}_2\delta\infty^2=4,6\cdot 10^{-3}$ которого были представлены как функции неизвестных γ_{P-S} и γ_{P-Cl} , привело к четырем возможным вариантам: в случае аксиальной конформации 1) 0,65 и $-1,33$, 2) $-3,04$ и $-0,76$; и для экваториальной 3) 2,97 и 2,18, 4) $-3,97$ и $-1,84$ \AA^3 соответственно. Последнее решение маловероятно из-за высоких отрицательных значений γ . Выбор из трех оставшихся решений (следовательно, нахождение третьего структурного параметра) был осуществлен из рассмотрения значений ${}_mK$ 2-фенил-1,3,2-дитиафосфоринана (CIV): высокая отрицательная величина ${}_mK=-344$ может быть получена только в единственном случае — когда связь $P-P$ аксиальна, $\gamma_{P-S}=0,65$ \AA^3 , плоскость бензольного ядра перпендикулярна плоскости симметрии молекулы. Привлекая данные по средней поляризуемости связей (см. табл. 2), можно вычислить составляющие тензора поляризуемости связи $P-S$: $b_L=3,24$, $b_T=b_V=2,59$ \AA^3 ; для $P-Cl$, $b_L=2,46$, $b_T=b_V=3,79$ \AA^3 .

Расчет анизотропии поляризуемости фосфорсодержащих связей в метилдихлорфосфите (IV) проведен для найденной электронографически структуры⁸⁹ ($\varphi=17^\circ$ — угол поворота метокси-группы от *цис*-положения): $\gamma_{P-O}=1,54$, $\gamma_{P-Cl}=1,78$ \AA^3 . Последняя величина является промежуточной между соответствующими параметрами для треххлористого

фосфора и циклических монохлорфосфитов. Также симбатно величине γ_{P-Cl} меняется длина связи $P-Cl$ ⁶. Обнаруженная симбатность может быть полезной при нахождении γ_{P-Cl} в замещенных фосфитах формулы $PCl_n(OR)_{3-n}$ ⁶.

Все приведенные факты показывают, что окружение при атоме фосфора P^{III} оказывает сильное воздействие на электронно-подвижную систему. Это делает невозможным применение однородных электрооптических характеристик даже к соединениям одного класса, но конформационно неоднородным. В⁶ отмечено изменение анизотропии поляризуемости связей фосфора в 2-хлор-1,3,2-диоксафосфолане и его 4,4,5,5-тетраметильном аналоге (LXI). Причина этого связана с различием в конформациях: первое соединение имеет форму конверта с аксиальной связью $P-Cl$, а второе — полукресла; как следствие этого, меняется длина связи $P-Cl$ ^{90, 91}, меняется экранирование на ядре атома фосфора⁶. Таким образом, соединения трехвалентного атома фосфора требуют особого нетривиального подхода, когда все неизвестные структурные и связевые параметры находятся одновременно для серии изоконформационных соединений.

Причина такой чрезвычайной подвижности электронного облака P^{III} пока не выяснена, но, по-видимому, связана с какими-то внутримолекулярными взаимодействиями. Аналогичные отклонения от аддитивности поляризуемости при несимметричном окружении обнаружены для α -хлорметилового эфира⁹² и метансульфохлорида³. Аномальное поведение α -хлорэфиров⁹³ и α -карбофункциональных соединений IV группы⁹⁴ проявляется и в других свойствах и объясняется внутримолекулярной координацией по типу трехцентровой связи, образованной σ -электронами (так называемый α -эффект⁹⁵). Участие НЭП кислорода создает избыток π -электронов на хлоре, и частота ЯКР ^{35}Cl понижается по сравнению с хлоралкилами. Аналогичное понижение частот обнаруживается⁸⁶ и для несимметричных хлорфосфитов $ROPCl_2$ и $(RO)_2PCl$ по сравнению с треххлористым фосфором. Ход изменения частот и длины связи $P-Cl$ не может быть объяснен участием вакантных d -орбиталей атома фосфора, так как это должно было бы приводить к дефициту электронов на атоме хлора⁸⁶.

Предложены и другие альтернативные механизмы обнаруженного эффекта: непосредственное взаимодействие геминальных атомов по полю⁹⁵, сверхсопряжение НЭП атома кислорода со связью $C-Cl$ ⁹⁶. Возможность σ, π -сопряжения для атома фосфора обсуждена недавно в⁹⁷; отмечено, что сверхсопряжение с σ -связями элементов III периода должно наблюдаться. По аналогии с пираноидными производными, при аксиальном положении связи $P-Cl$ p -орбиталь атома кислорода расположена «удобно» для перекрывания с антисвязывающей σ^* -орбиталью связи $P-Cl$. Этот вид делокализации усиливает связь $P-O$ и ослабляет связь $P-Cl$. В самом деле, длина связи $P-Cl$ в 2-хлор-1,3,2-диоксафосфоринане (2,128 Å) значительно больше, чем в треххлористом фосфоре (2,043 Å)⁸⁶. Образование многоцентровых связей также имеет стереонаправленный характер и возможно только в аксиальной конформации. Каким бы ни был механизм найденного взаимодействия, он должен приводить к увеличению перпендикулярной составляющей поляризуемости ($b_T = b_V$) связи с атомом хлора: это было обнаружено в хлорфосфитах, 2-хлор-1,3,2-дифосфоринанах, хлор- и бром-арсенитах^{99, 100} и α -хлорэфирах⁹². Концепция делокализации НЭП атома кислорода и антисвязывающую орбиталь экзоциклической связи в рамках общей теории молекулярных орбиталей объясняет аномальный эффект^{98, 101}, *гош*-эффект^{101, 102}, т. е. стабилизацию именно тех конформаций, которые были

установлены выше для R^{III} -содержащих гетероциклов; поэтому эта концепция является, по нашему мнению, предпочтительной, хотя и оставляет нерешенными многие вопросы.

3. Анизотропия поляризуемости связи $R^{III} - O$

Проведенный выше анализ ДМ связей в 2-Х-1,3,2-диоксафосфоринах показал, что наибольшим изменениям подвержены внутрициклические связи $P-O$. По-видимому, перераспределение электронной плотности должно приводить и к изменению анизотропии поляризуемости. Наиболее широко используемое в литературе значение $\gamma_{P-O} = -0,59 \text{ \AA}^3$ было получено Ле Февром¹ на основе mK бициклического фосфита С, определенной в диоксане, однако оно не описывает mK соединений 1,3,2-диоксафосфоринанового ряда. Так, в предыдущем разделе представлены γ_{P-O} в 2-хлор-1,3,2-диоксафосфоринане ($2,7 \text{ \AA}^3$), 2-хлор-1,3,2-диоксафосфолане ($1,93 \text{ \AA}^3$) и в метилдихлорфосфите ($1,54 \text{ \AA}^3$). Установление пространственной структуры (см. раздел I) 2-алкокси-⁸⁴, 2-фенокси-(LXXXIX)¹²⁹ и 2-фенил-1,3,2-диоксафосфоринанов (XCIX) позволяет провести вычисление эллипсоидов поляризуемости связей фосфора. В (LXXXV) при аксиальной *гош*-конформации метоксильного радикала⁸⁴ $\gamma_{P-O} = -0,25 \text{ \AA}^3$ ¹²⁹. Соединение (XCII) имеет аксиальную *цис*-ориентированную фенокси-группу, в которой бензольное ядро перпендикулярно плоскости симметрии молекулы¹²⁹; анизотропии поляризуемостей экзоциклической и циклической связей $P-O$, вычисленные для этой структуры, равны соответственно 2,35 и $3,11 \text{ \AA}^3$ ¹²⁹.

Для 2-фенил-5,5-диметил-1,3,2-диоксафосфоринана (XCIX) в разделе III установлена аксиальная ориентация фенильной группы. Столь объемный заместитель может занимать аксиальное положение только в том случае, когда плоскость бензольного ядра перпендикулярна плоскости симметрии молекулы (как это найдено в случае 2-фенил-1,3,2-дитиафосфоринана в разделе III и в¹⁰³, из анализа спектров ПМР¹⁰⁴ и рентгенографических данных¹⁰⁵). Представление $mK_{экс} = -298$ в виде функции двух неизвестных параметров приводит к следующей зависимости:

$$13,43\gamma_{P-O} + 0,78\gamma_{P-C(Ph)} = 26,43,$$

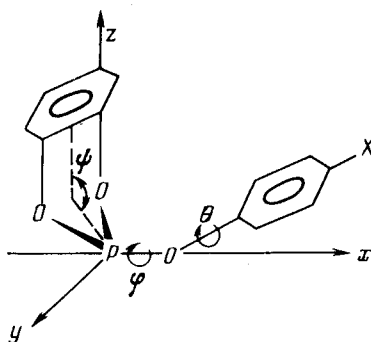
из анализа которой вытекает, что разумные решения возможны только при положительных значениях γ , причем γ_{P-O} может меняться в очень узком пределе $1,8-2,0 \text{ \AA}^3$; тогда как для $\gamma_{P-C(Ph)}$ диапазон соответствующих решений значительно шире — от 0,6 до $2,9 \text{ \AA}^3$. Положительное значение $\gamma_{P-C_{sp^2(Ph)}}$ также получается, если исходить из предположения, что анизотропии поляризуемости связей $P-C_{sp^3}$ и $P-C_{sp^2}$ близки и различаются на величину экзальтации полной поляризуемости. Последняя выражается через разность рефракций (табл. 2). Тогда $b_L = 3,28$; $b_T = 0,79 \text{ \AA}^3$. Найденное значение $\gamma = 2,49 \text{ \AA}^3$ кажется более достоверным, чем вычисленное Ле Февром¹ на основании эмпирического соотношения, связывающего b_L и длину связи ($\gamma = -0,3 \text{ \AA}^3$, табл. 4).

Представленные данные показывают, что в большинстве случаев γ_{P-O} положительна. Отметим близость γ_{P-O} и m_{P-O} в фенокси-производных и в 2-хлор-1,3,2-диоксафосфоринане; это свидетельствует о родственном характере электронных взаимодействий.

Определение анизотропии поляризуемости связи $P-O$ делает возможным решение сложных конформационных задач, связанных с определением нескольких структурных параметров, один или два из которых меняются непрерывно. В таких случаях наиболее эффективно комплексное поэтапное применение родственных методов для серии изоконформаци-

онных соединений. Частично эта методика была продемонстрирована выше при анализе молекулярных и связевых ДМ и анизотропии поляризуемости связей Р—О в 2-фенокси-1,3,2-диоксафосфоринанах. Последний этап в структурном исследовании таких молекул — это определение угла поворота бензольного ядра, который можно найти из данных по ${}_mK$ для (LXXXIX) — (XCI). Расчеты проводились для найденной выше *цис*-аксиальной ориентации фенокисильной группы с параллельным и перпендикулярным расположением плоскости бензольного ядра по отношению к плоскости связей Р—О—С_{арил}. Для фрагментов О—С₆Н₄—Вг-*n* и О—С₆Н₄NO₂-*n* использовались соответственно следующие значения: $b_1 = 18,23$; $b_2 = 13,47$; $b_3 = 9,38$ Å³, вычисленные на основании данных¹ и $b_1 = 18,99$, $b_2 = 12,62$, $b_3 = 7,62$ Å³¹⁰⁶. Наименьшие рассчитанные величины получены для перпендикулярной конформации, они лучше всего согласуются с экспериментом.

Рис. 10. К определению пространственной структуры пирокатехинфенилфосфитов



В пирокатехинфенилфосфитах структурная задача сводится к определению следующих неизвестных: угла неплоскостности пятичленного цикла Ψ , положения экзоциклической связи, угла вращения относительно связи Р—О φ и угла поворота бензольного ядра фенокси-группы θ , причем первый и последний параметр меняются непрерывно (рис. 10). Совместное рассмотрение ДМ самого пирокатехинфенилфосфита (LXVII), его *n*-бром и *n*-метоксипроизводных позволяет определить двугранный угол изгиба пятичленного цикла (155°), соответствующий аксиальному положению экзоциклической связи, а также *гош*-ориентацию фенокси-группы⁸. Поворот бензольного ядра рассчитывался из данных по эффекту Керра для найденной конформации⁸. Угол варьировался от 0° (когда плоскости бензольного кольца и плоскость, образованная связями Р—О—С, совпадают) до 180° с шагом в 30°. Положительным направлением вращения считалось то, при котором ближайшее к фосфору положение арила удаляется от атома кислорода. Опытной величине ${}_mK$ отвечает угол в 35°. В *о,о,п*-три-*трет*-бутилпроизводном (LXVIII) сильные стерические взаимодействия вызывают реориентацию фенильного ядра: экспериментальное значение ${}_mK$ меняет знак на противоположный (157 для (LXVII) и —35,5 для (LXVIII), что соответствует дополнительному выходу фенильного ядра из начальной плоскости: угол увеличивается до 90°⁸.

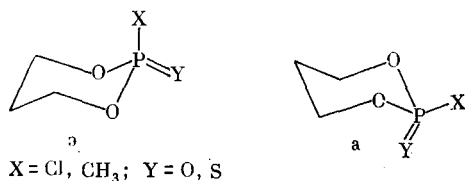
IV. ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЙ ЧЕТЫРЕХКООРДИНАЦИОННОГО ФОСФОРА

Четырехкоординационный фосфор обладает высокополярными и анизотропными связями (табл. 3 и 4), поэтому и ДМ и ${}_mK$ очень чувствительны к конформационным изменениям. В связи с необходимостью проверки корректности и уточнения аддитивных значений связей Р^{IV} иссле-

дования были начаты с несложных в конформационном плане систем, число реально вероятных поворотных изомеров которых не превышает двух. К ним можно отнести 1,3,2-диоксафосфоринаны, изучаемые с помощью самых различных физических методов. Сопоставление результатов нескольких исследований может быть критерием правильности использованной методики расчета. Конформационный анализ гетероциклических молекул представляет самостоятельно интересную проблему — изучение влияния природы заместителя у атома фосфора на структуру молекулы в целом.

1. Конформационный анализ гетероциклических молекул

В хлорангидридах и метильных производных 1,3,2-диоксафосфоринанов в связи с отсутствием * поворотной изомерии в экзоциклической части молекулы набор вероятных конформаций сокращен до минимального: это две формы кресла с аксиальной (а) или экваториальной (э) ориентацией связи $P=Y$:



Существование отличных от кресловидных конформаций кольца не подтверждается данными ЯМР-спектроскопии^{107, 108}.

В табл. 6 приведены опытные и вычисленные значения (для связей фосфора использованы стандартные параметры, найденные из mK симметрично замещенных соединений: $\gamma_{P-O} = -0,59$; $\gamma_{P-C} = 1,49$; $\gamma_{P-Cl} = 2,66 \text{ \AA}^3$ при условии, что $\gamma_{C-C} = 0,71$; $\gamma_{C-O} = 0,43 \text{ \AA}^3$). Сравним сначала данные для тионо-производных (LXXVI), (LXXVII), и (LXXXI), (LXXXII). Если полярность хлорангидридов (LXXVI) и (LXXVII) близка, то ДМ (LXXXI) и (LXXXII) сильно отличаются, что говорит о различии их конформаций. Для (LXXXII) и (LXXVII) найденные ДМ и mK наиболее близки к вычисленным для формы кресла с экваториальной тиофосфорильной группой (см. табл. 6). Стабилизация одного конформера возможна в случае *цис*-конфигурации 4-метильной группы и связи $P=Y$. Значение mK такой структуры согласуется с экспериментальным для (LXXXII). Хорошее сходжение подтверждает применимость аддитивных значений поляризуемости для связей $P-O$, $P-S$ и $P-C$ и дает возможность определить структуру (LXXXI), которая существует в виде равновесия двух форм кресла с преобладанием конформации, где тиофосфорильная группа расположена аксиально (0,8 мольных доли).

Хлортиофосфат (LXXVI) конформационно однороден¹¹¹ и, согласно измеренным ДМ, имеет форму кресла с экваториальной тиофосфорильной группой³⁰. Однако все вычисленные mK оказались значительно ниже экспериментальных³⁰, поэтому в рассмотрение была введена эффективная анизотропия поляризуемости связи $P-Cl$, определенная из опытной mK этого соединения ($\gamma_{P-Cl} = -1,31 \text{ \AA}^3$). На основании полученного значения идентифицирована экваториальная конформация (для связи $P=Y$) 4-метильного аналога (LXXVII)³⁰ и хлорфосфата (LXXV)²⁹.

* Вращение метильной группы не влияет на вычисленные величины ДМ и mK .

ТАБЛИЦА 6

Вычисленные и экспериментальные параметры для 1,3,2-диоксафосфоринанов с P^{IV}

Заместители		Соединение	Параметр	Экспериментальные значения	Вчислено*	
у атома Р	у атома С (4)				P=Y (э)	P=Y (а)
CH ₃ , S	H	LXXXI	μ , <i>D</i> <i>mK</i>	3,90 436	5,89 1287	3,92 204
CH ₃ , S	CH ₃	LXXXII	μ , <i>D</i> <i>mK</i>	5,37 1175	5,89 1273 (а); 1168 (э)	3,92 243 (а); 202 (э)
Cl, S	H	LXXVI	μ , <i>D</i> <i>mK</i>	5,30 1356	5,46 714	4,22 —110
Cl, S	CH ₃	LXXVII	μ , <i>D</i> <i>mK</i>	5,54 1195	5,46 1341 (а); 1294 (э)	4,22 111 (а); 74 (э)
Cl, O	H	LXXV	μ , <i>D</i> <i>mK</i>	5,89 556	5,77 753	3,81 123
H, O	CH ₃ **	LXCIV	μ , <i>D</i> <i>mK</i>	5,77 541	5,85 —	3,78 —
H, O	CH ₃ **	LXCV	μ , <i>D</i> <i>mK</i>	4,19 160	5,85 —	3,78 —
CH ₃ , O	CH ₃ **	LXXX	μ , <i>D</i> <i>mK</i>	6,36 346	6,06 —	3,97 —
CH ₃ O, O	CH ₃ **	LXXXV	μ , <i>D</i> <i>mK</i>	6,07 344	5,41 (и); 7,6 (m); 5,91 (э) 390 (и); 978 (m); 354 (э)	3,14 (и); 5,22 (m); 3,75 (э) 60 (и); 182 (m); 1 (э)
CH ₃ O, O	CH ₃ **	LXXXVI	μ , <i>D</i> <i>mK</i>	4,46 165	5,41 (и); 7,6 (m); 5,91 (э) 390 (и); 978 (m); 354 (э)	3,14 (и); 5,22 (m); 3,75 (э) 60 (и); 182 (m); 1 (э)
CH ₃ O, S	CH ₃ **	LXXXVII	μ , <i>D</i> <i>mK</i>	5,51 929	5,09 (и); 6,89 (m); 5,58 (э) 1016 (и); 2173 (m); 848 (m)	2,85 (и); 4,94 (m); 3,50 (э) 177 (и); 531 (m); 170 (э)
CH ₃ O, S	CH ₃ **	LXXXVIII	μ , <i>D</i> <i>mK</i>	3,93 298	5,09 (и); 6,89 (m); 5,58 (э) 1016 (и); 2173 (m); 848 (m)	2,85 (и); 4,94 (m); 3,50 (э) 177 (и); 531 (m); 170 (э)

* Здесь (а) — метильная группа у С (4) занимает аксиальное положение, (э) — экваториальное.

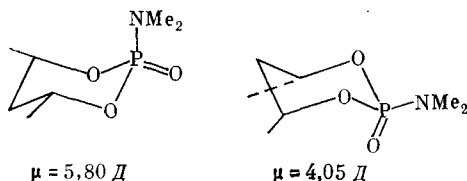
** Для этих соединений, в соответствии с данными анализа спектров ПМР^{31,109,110}, рассматривалась только экваториальная ориентация метила у С (4); (и) — вычислено для *цис*-конформации группы ОСН₃, (m) — для *транс*, (э) — для *гош*.

Наиболее интересным в связи с исследованием проблемы внутреннего вращения относительно связи О—Р представлялось изучение симметрично замещенных относительно атома фосфора соединений — 2-алкоксипроизводных 1,3,2-диоксафосфоринанов. Вероятность появления конформационного равновесия двух кресловидных форм (что намного усложнило бы решение конформационной задачи) исключена введением в цикл 4-метильной группы. Реакциями окисления и присоединения серы к *цис*- и *транс*-изомерам 2-метокси-4-метил-1,3,2-диоксафосфоринана получены две пары геометрических изомеров соответствующих фосфатов и тиофосфатов, для которых определялись и рассчитывались ДМ и ${}_mK$ (табл. 6). Совместный анализ данных спектральных методов (ПМР, ИК, КР) и значений ДМ и ${}_mK$ позволяет идентифицировать реализующиеся структуры (*цис*-изомеры (LXXXV) и (LXXXVII) характеризуются экваториальным положением кратной связи, а *транс*-изомеры — аксиальным) и сделать вывод о стереоспецифичности изученных химических превращений³¹.

Выполненные ранее^{29, 30} работы по эффекту Керра 1,3,2-диоксафосфоринанов с P^{IV} основывались на предварительном анализе исходных параметров связей и там, где это было необходимо, в рассмотрение вводились эффективные величины. Выявление основных закономерностей пространственного строения этого класса соединений (большая склонность к равновесному существованию двух кресловидных форм по сравнению с трехвалентными аналогами, зависимость конформации гетероцикла от природы экзоциклического заместителя, общий характер конформационного поведения соединений с фосфорильной или тиофосфорильной группой) открывает возможность более тонкого анализа электрических и электрооптических параметров связей фосфора. Выше было отмечено, что для этого необходимо сопоставление соответствующих соединений с трех- и четырехкоординационным фосфором.

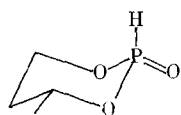
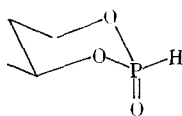
В разделе III приведены необходимые данные для 2-X-1,3,2-диоксафосфоринанов с $X = Cl, OAlk, NR_2$ и т. д.

Основываясь на данных по полярности *цис*- и *транс*-изомеров (*цис*-4,6-диметил(-2-диметиламино-1,3,2-диоксафосфоринана и зная их пространственное строение¹¹², можно определить полярность фосфорильной



группы: для экваториального ее положения получено значение 3,33 Д и для аксиального 3,60 Д¹¹³. Различие в ДМ указывает на стереонаправленный характер внутримолекулярных взаимодействий: уменьшение ДМ экваториальной фосфорильной группы, по-видимому, связано с увеличением сопряжения между этой группой и НЭП циклических атомов кислорода. Действительно, согласно квантовомеханическим расчетам, происходит возрастание кратности экваториальной связи $P=Y$ по сравнению с аксиальной¹¹³. В 2-метил-2-тионо-1,3,2-диоксафосфоринане также отмечена неравноценность ДМ связей в двух кресловидных конформациях³⁰.

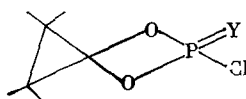
Идентификация конформаций двух стереоизмерных 2-гидро-2-оксо-4-метил-1,3,2-диоксафосфоринанов (XCIV) и (XCV)^{109, 110} позволяет уточнить параметры полярности и поляризуемости связей фосфора¹³⁰

(XCIV): $\mu = 5,77$ Д; $mK = 541$; $m_{P=O} = 2,95$ Д, $\gamma_{P=O} = 0,81$ Å³;(XCV): $\mu = 4,19$ Д; $mK = 160$; $m_{P=O} = 3,48$ Д, $\gamma_{P=O} = 0,3$ Å³;

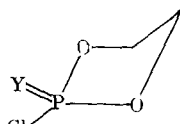
и вычислить неизвестную ранее анизотропию поляризуемости связи P—H $\gamma_{P-H} = -1,1$ Å³⁰. Найденные величины оказались полезными при изучении пространственного строения соединений (XCVI)—(XCVIII), существующих в виде сложного конформационного равновесия¹²⁷.

Спектроскопическое исследование хлорфосфата (LXXV)¹¹⁴ и тиохлорфосфата (LXXVI)¹¹¹ свидетельствует об их конформационной однородности; ДМ и анализ спектров ПМР указывает на кресловидную конформацию с экваториальной позицией кратной связи. Определенные для этой структуры параметры имеют следующие величины: $m_{P=O} = 2,40$ Д, $\gamma_{P=O} = 1,34$ Å³, $m_{P=S} = 2,10$ Д, $\gamma_{P=S} = 3,06$ Å³¹²⁶ (они несколько отличаются от приведенных в⁵, где расчет проводился на основании $\gamma_{P=O}$ и γ_{P-Cl} , вычисленных для mK в диоксановых растворах).

Анализ ДМ и mK 2-хлор-2-оксо- и 2-хлор-2-тионо-1,3,2-диоксафосфоланов (LVII)—(LXVI)¹²⁶ проведен на основании полученных значений. Согласно данным¹²⁶, 4,4,5,5-тетраметилпроизводные имеют полукресловидную конформацию; для остальных исследованных соединений наиболее вероятной формой цикла признана конформация конверта с атомом углерода, выведенным из плоскости цикла. Кратная связь ориентирована преимущественно псевдоаксиально.



(LXI), (LXVI)



(LVII), (LXII)

Более сложный случай конформационного анализа гетероциклов представляют собой четырехчленные циклы, так как один из структурных параметров — угол неплоскостности кольца — меняется непрерывно. В 3-хлор-3-тионо-1,3-тиафосфетане (XLIX) значениям ДМ и mK вычислялись как функции от величины двугранного угла изгиба цикла θ , который варьировался от 120°, когда связь P=Y расположена псевдоэкваториально, до 180°, когда цикл плоский, и дальше до 240°, когда связь P=Y становится псевдоаксиальной²⁴. При расчете использовались электронографические данные по геометрии 3-хлор-3-оксо-1,3-тиафосфетана¹¹⁵, а для связи C—S — параметры, найденные из тиетана: $0,86$ Д, $b_L = 2,05$; $b_T = 1,61$ Å³¹¹⁶. Экспериментальное значение ДМ (XLIX), равное $2,18$ Д, совпадает с вычисленным минимальным ($2,17$ — $2,20$ Д) для $\theta = 130$ — 150° . Совместное рассмотрение ДМ и mK показывает, что угол равен 135° ²⁴. Для 3-оксопроизводного меньший по объему кислородный атом может занимать и псевдоаксиальное положение, это приводит к со-

существованию целого набора конформеров. Расчет энергий конформаций по Гофману подтверждает это предположение²⁴.

В соответствующих 3-метокси-1,3-тиафосфетанах (L) и (LI) конформационная задача усложняется вследствие поворотной изомерии метильной группы относительно связи Р—О. Число возможных конформаций возрастает втрое, и простое сравнение рассчитанных и экспериментальных параметров не позволяет сделать однозначный выбор²⁵. В таких ситуациях особенно полезна процедура совместного рассмотрения двух родственных методов, предложенная в¹¹⁶, когда строится графическая зависимость вычисленных mK и квадратов ДМ. Точка, соответствующая экспериментальным величинам, определяет искомые параметры. На рис. 11 приведены полученные графические зависимости. Положение экспериментальных точек однозначно идентифицирует конформации (L) и (LI). Оба вещества характеризуются тем же двугранным углом изгиба кольца (135—140°), который был найден для хлорангидрида (XLIX), псевдоаксиальные метоксильные группы имеют *гош*-ориентацию. Аналогичная структура найдена и для феноксипроизводных²⁵.

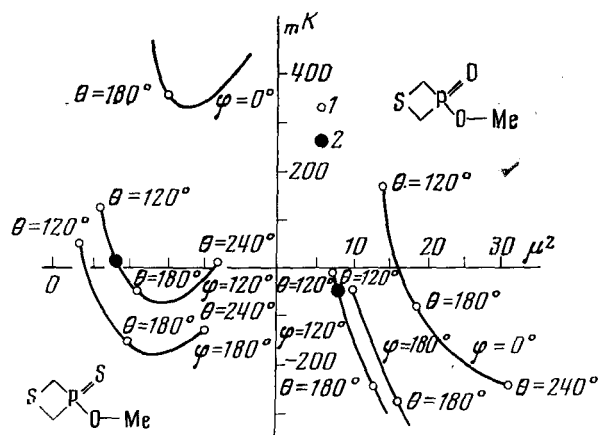


Рис. 11. Графическая зависимость константы Керра от квадрата ДМ для 3-метокси-1,3-тиафосфетанов: θ — двугранный угол неплоскости четырехчленного цикла; ϕ — угол, определяющий вращение относительно связи Р—О; 1 — вычисленные значения, 2 — экспериментальные величины

Рассмотренные примеры показывают, насколько эффективна совместная графическая интерпретация данных двух родственных методов. Проблемы, неразрешимые каждым методом в отдельности, однозначно решаются при графическом сопоставлении. Ниже приведены другие примеры комплексного использования физических методов, которые открывают новые возможности конформационного анализа сложных систем.

2. Исследование внутреннего вращения в ациклических соединениях

Основная трудность при использовании эффекта Керра для структурных исследований ациклических молекул обусловлена неопределенностью параметров связей. Проблема их выбора в несимметрично замещенных относительно атома фосфора соединениях проанализирована в⁹ на примере окиси (XXVI) и тиоокиси (XXVIII) метилдихлорфосфина. В первом случае ДМ и mK описываются на основе параметров, определенных из хлорокиси фосфора. Во втором — (XXVIII) аддитивность не

соблюдается, и для нахождения характеристик связей требуется привлечение дополнительного соединения, обладающего таким же окружением при фосфоре, но имеющего другое направление ДМ. Такими свойствами обладает тиоокись трихлорметилдихлорфосфина (XXIX). Совместное рассмотрение ${}_mK$ обоих соединений приводит к следующим значениям: $\gamma_{P-Cl}=3,12$ и $\gamma_{P-S}=4,39 \text{ \AA}^3$, которые значительно отличаются от величин, найденных для симметрично замещенных соединений. Поэтому дальше будут рассмотрены вещества, где четырехкоординационный фосфор имеет идентичное ближайшее окружение.

Для окиси хлорметилдиметилфосфина (XXII) ИК-спектры, ДМ и ${}_mK$ указывают на существование двух конформеров в соотношении 0,9 : 0,1¹³. Сравнение значений ДМ и ${}_mK$ с вычисленными позволяет идентифицировать эти структуры: *транс-гош*- (${}_mK=55$ для *транс*-расположения по отношению к $P=O$ связи, -58 для *гош*-, 44 — экспериментальная величина). Соответствие выводов, полученных тремя методами, подтверждает правильность выбранной модели и позволяет перейти к исследованию более сложных систем, когда рассматривается вращение двух нерегулярных групп для соединений (XXIII) и (XXIV) вида $CH_3P(O)(CH_2X)_2$. Эти вещества интересны с точки зрения обнаружения взаимного влияния вращающихся групп. Они отличаются большим числом возможных конфор-

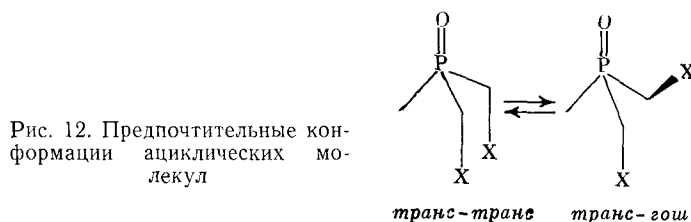


Рис. 12. Предпочтительные конформации ациклических молекул

маций: их шесть при *гош*- и *транс*-расположении связей. В случае (XXIII) и (XXIV) из анализа характера полос в кристаллической фазе и в растворах при разной диэлектрической проницаемости среды в ИК-спектрах сделано заключение о термодинамическом равновесии двух конформеров. На графике зависимости квадратов ДМ и ${}_mK$ экспериментальная точка (${}_mK=33,6$) для (XXIII) лучше всего соответствует равновесию *транс*—*транс*- (${}_mK=7,9$) и *транс*—*гош*- (вычислено 101 или 122 в зависимости от поворота связи $C-C$ относительно положения заслонения на 60° по часовой стрелке или против нее (рис. 12)¹⁴. Замена атомов хлора на бром в галогенметильных группах привела к заметному изменению предпочтительных конформаций: конформер с *транс*-ориентацией $C-Br$ вытеснен из равновесия. Наиболее устойчива форма *транс*—*гош*- (${}_mK=167$), существующая в равновесии с *гош*—*гош*-формой (-240); экспериментальное значение 74¹⁵.

Значительно более сложный случай вращения трех нерегулярных галогенметильных групп изучен на примере окисей тригалогенметилфосфинов (XXI) и (XXV). При исключении заслоненных форм число конформеров равно семи. Комплексное применение данных нескольких физических методов (ИКС, ДМ и эффекта Керра), описанное для дигалогенметильных производных, показало^{12, 15}, что замена галогена также меняет состав конформационного равновесия. Если в случае $X=Cl$ реализуется равновесие 0,8 : 0,2 *транс*—*транс*—*транс*- и *гош*—*гош*—*гош*-, то при замене хлора на бром производного первая из этих форм вытеснена из равновесия и превалирующей становится *транс*—*транс*—*гош*-конфор-

В конформационном плане интересной представляется задача рассмотрения внутреннего вращения вокруг связей Р—гетероатом. Наибольшее число исследований касается связи Р—О, но несмотря на это, до настоящего времени нет окончательных суждений относительно характера кривой потенциальной энергии этой связи. Как отмечалось выше, исследование структуры метиловых эфиров фосфиновых кислот (L) и (LI) и их структурных аналогов с фенильной группой приводит к выводу о существовании единственного *гош*-конформера по отношению к фосфорильной или тиофосфорильной связи. *гош*-Ориентация метоксильной группы установлена для *цис*-изомеров 1,3-бутиленфосфатов (LXXXIII) и тиофосфатов (LXXXV)³¹ (табл. 6). Во всех приведенных случаях алкоксильная группа занимает аксиальную позицию, в которой стерические взаимодействия с атомами водорода могут быть существенной помехой для реализации более стабильной с позиции электронной природы связей конформации. Действительно, при экваториальной ориентации группы Р—OR в соответствующих *транс*-изомерах (LXXXIV) и (LXXXVI) обнаружено конформационное равновесие *транс*- и *гош*-форм (табл. 6). Равновесие подтверждается ИК- и КР-спектрами³¹. В пятичленных циклах стерические взаимодействия экзоциклической связи Р—OR с остальной частью молекулы могут быть значительно уменьшены либо за счет плоской структуры 1,3,2-диоксафосфоланового цикла^{117, 118} или фосфолена⁴⁹, либо в случае конформации конверта 1,3,2-диоксафосфоланового кольца с атомом углерода в вершине¹¹⁹. Это также приводит к большей предпочтительности *транс*-ориентации.

Среди ациклических молекул наиболее близкими к исследованным системам являются триалкилфосфаты (X), (XV), (XVII), для которых изучены спектры ДМ, а для двух последних — и mK ^{9, 10}. Графическое сопоставление квадратов ДМ и mK соединения (XVII) с учетом известных из ИК-спектров заселенностей конформаций показало, что наиболее выгодной в конформационном равновесии двух форм является *гош* — *гош* — *цис*-форма⁹. Этот вывод оспаривается в⁵⁰, где из анализа ДМ найдено равновесие *транс* — *транс* — *гош*- и *транс* — *транс* — *транс*-конформеров, причем ДМ рассчитывались на основании значений ДМ связей, подвергнутых критике¹⁰. Вывод работы⁹ также кажется маловероятным. Трудно представить равновесие *цис*- и *гош*-форм, между которыми не существует, как это следует из квантовомеханических расчетов^{120–122}, энергетического барьера. Более верно говорить о каких-то промежуточных формах с торзионным углом от 120° (*гош*) до 180° (*цис*) и дальше до 240° (*гош*) — «цисоидных» конформациях. Тогда вместо формальных 16 структур можно представить 6. Пересмотрев с этих позиций структуру триалкилтиофосфата, авторы¹⁰ пришли к выводу, что в термодинамическом равновесии конформеров для (XVII) преобладающим является конформер с цисоидным или *гош*-расположением всех групп OR. В (XV) полностью стабилизируется *гош* — *гош* — *гош*-конформер.

3. Изучение эффектов сопряжения

Измерение констант Керра и светорассеяния является уникальным методом при исследовании вращения плоскости фенильных ядер относительно связи элемент — фенил. На основании данных этих двух методов возможно надежное установление конформаций ароматических соединений в растворах, так как анизотропия поляризуемости фенильного радикала весьма велика^{1–3}. У фосфора сопряжение с НЭП, кратной связью или вакантными *d*-орбиталями имеет различную стереонаправ-

ленность, поэтому решение подобной конформационной задачи дает непосредственную информацию о силе и природе возможных эффектов сопряжения, которые определяются ориентацией арильных радикалов.

В этом плане наиболее интересными представляются моноарильные производные, так как появление дополнительных ароматических радикалов у фосфора может привести к стерическому отталкиванию заместителей в *о*-положениях арилов. Выше на примере 2-фенил-1,3,2-диоксафосфоринана (XCIX) и 2-фенил-1,3,2-дифосфоринана (CIV) показано, что наиболее предпочтительной является конформация, в которой плоскость бензольного ядра перпендикулярна плоскости симметрии молекулы ($\omega = 90^\circ$ на рис. 13). Однако *син*-аксиальные взаимодействия (2-фенильные группы в (XCIX) и (CIV) расположены аксиально) препятствуют реализации альтернативной конформации, поэтому желательнее рассмотрение менее стерически перегруженных молекул типа PX_2Ph и их окисей. В ^{18, 19} изучены такие фосфины (XXXI) — (XXXV) и (XLIV) — (XLVI). При расчете для связи $C_{sp^2}-P$ применялось полученное полуэмпирическим способом значение $\gamma = -0,3 \text{ \AA}^3$. Для двух конформаций с $\omega = 0$ и 90° , авторы ^{18, 19} получили следующие значения констант Керра (приведены ${}_mK_{0^\circ} \cdot 10^{11}$, ${}_mK_{90^\circ} \cdot 10^{11}$, ${}_mK_{акс.} \cdot 10^{11}$): (XXI) 3, —4, 1; (XXXII) 4, —3, (5 ± 2); (XXXIII) 96, 90, 132; (XXXIV) 6, —8, 2; (XXXV) 7, —17, (10 ± 3); окисей (XLIV) 33,4, —73,8, 30; (XLV) 24,2, —85,9, 24,9; (XLVI) 35,3, —46,7, 44,4). Во всех случаях плоскость бензольного ядра, согласно этим данным, расположена по биссектрисе угла RPR ($\omega = 0^\circ$), и таким образом, НЭП трехвалентного фосфора или фосфорильная группа в окисях фосфинов копланарны фенильному ядру, что исключает возможность *p* — π -взаимодействия с НЭП. Заметим, что конформация с $\omega = 0^\circ$ в принципе отличается от конформации диметиланилина ¹²³ и его производных, где молекула представляет собой уплощенную пирамиду и $\omega = 90^\circ$. *n*-Аминобензойная кислота также имеет аналогичную структуру ¹²⁴. Определенную роль в изменении конформаций фенилсодержащих соединений P^{III} и N^{III} может играть изменение сопряжения ароматической системы с НЭП двух рассматриваемых атомов. Согласно ¹⁸, энергия *p* — π -сопряжения в соединениях P^{III} незначительна вследствие большой доли *s*-характера орбитали НЭП P^{III} и не может конкурировать с энергией стерических взаимодействий — водородных атомов фенила с заместителями при Р.

В найденной биссекторной конформации при наличии двух арилов *о*-водородные атомы, находящиеся внутри пирамиды, сближаются и стерически расталкиваются, поэтому возможно выведение двух ароматических колец из плоскости. Приняв за исходное положение такое, при котором плоскость каждого арильного радикала перпендикулярна плоскости $C_{sp^2}-P-C_{sp^2}$ и проанализировав графическую зависимость ${}_mK$ от угла вращения фенильных радикалов, авторы ²² пришли к выводу, что конформация молекул (XLI) — (XLIII) близка к той, когда каждый ароматический цикл перпендикулярен плоскости $C_{sp^2}-P-C_{sp^2}$, с возможным отклонением до 15° в сторону заслонения фосфорильной группой. Реализации биссекторной конформации ($\omega = 32^\circ$) препятствует сильное стерическое взаимодействие внутренних *о*-водородов.

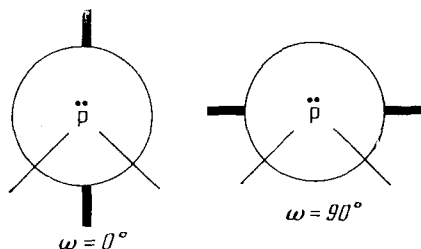


Рис. 13. Вращение бензольного ядра относительно связи Ph—P

Стерическое отталкивание *o*-водородных атомов, находящихся внутри пирамиды, увеличивается втрое и при переходе к триарилпроизводным, поэтому можно ожидать еще большего скручивания молекул. Симметрично замещенный трифенилфосфин (XXX), его окись (XXXVI) и его сульфид (XLII) впервые были изучены Ле Февром^{17, 20}, но определение ${}_mK$ проводилось в бензоле. Более позднее измерение ${}_mK$ в четыреххлористом углероде (XXXVI)²¹ привело к существенно отличающимся результатам, вследствие чего мы остановимся на рассмотрении только последней работы. Сопоставление экспериментальных и вычисленных в предположении симметрии C_3 значений ${}_mK$ (XXXVI) — (XL) дало следующие значения углов поворота арильного ядра: 55, 65, 49, 60 и 52° соответственно. По мнению авторов²¹, введение таких заместителей, как атом хлора или метильная группа, вызывает уплощение, которое может быть объяснено сопряжением ароматических колец с *d*-орбиталями фосфора; в *n*-хлорпроизводных существенно влияние прямого полярного сопряжения с фосфорильной группой.

Метод эффекта Керра является эффективным для исследования пространственной и электронной структуры фосфорорганических соединений. Особенно перспективным является совместное применение эффекта Керра с другими физическими методами, открывающее широкие возможности и позволяющее изучать сложные конформационные проблемы, связанные с определением нескольких неизвестных параметров. Благодаря комплексному использованию нескольких методов стало возможным проведение систематических целенаправленных исследований влияния природы заместителей у атома фосфора на конформацию молекулы, характера заторможенного вращения относительно связей $P-O$, $P-C$, $P-Ph$ и др. в соединениях трех- и четырехкоординационного фосфора.

Фосфорорганические соединения, отличающиеся разнообразием внутримолекулярных взаимодействий, представляют собой превосходные объекты для изучения таких взаимодействий с помощью электрооптических методов. Рассмотренные графические методы изoeлектрических и изoанизотропных карт позволяют количественно оценивать происходящие электронные перераспределения в сравниваемых молекулах, и, следовательно, дают обоснование для заключений о природе, величине и направленности электронных эффектов. В этом аспекте интересен вывод о чрезвычайной электронной лабильности соединений трехвалентного фосфора, что делает практически невозможным применение обычной аддитивной схемы расчета для несимметрично-замещенных соединений.

Определение аддитивных характеристик связей и разработка методов их нахождения позволяет провести исследование систем, где атом фосфора имеет иную координацию. В плане изучения пространственной и электронной структуры особый интерес представляют соединения пентакоординационного фосфора и гетероароматические системы. Различие в координации вызывает коренное изменение характера внутримолекулярных взаимодействий (с неподеленной парой электронов P^{III} , кратными связями P^{II} и P^{IV} и *d*-орбиталями P^V), поэтому сопоставление конформаций и внутреннего вращения у идентичных связей фосфора в ряду $P^{III}-P^{IV}-P^V$ (а в некоторых случаях и P^{II} и P^{VI}) открывает перспективу непосредственного изучения влияния внутримолекулярных взаимодействий на молекулярную конформацию.

Одновременное рассмотрение электрических и электрооптических свойств сопряженных и гетероароматических соединений фосфора делает возможным определение характера распределения электронной плотности и направленности экзальтации поляризуемости, вызываемой

введением атома фосфора. Подобные работы проведены для пиридина и его производных¹²³. Сопоставление с фосфорсодержащими аналогами позволит более детально изучить проблему сопряжения.

Дальнейшее развитие исследований в области применения эффекта Керра к фосфорорганическим соединениям будет связано с углублением и расширением аддитивной системы связей и групповых полярностей и поляризуемостей. Отсутствие строгих, проверенных параметров для многих связей фосфора является серьезным сдерживающим фактором. Большую помощь должно оказать создание новых и развитие предложенных ранее нетривиальных методов одновременного отыскания связей и структурных характеристик.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. J. W. Le Fevre, in *Advances in Physical Organic Chemistry*, ed. V. Gold, London — N. Y., v. 3, 1965, p. 1.
2. R. J. W. Le Fevre, *Rev. Pure Appl. Chem.*, 5, 261 (1955); 20, 67 (1970).
3. А. Н. Верещагин, С. Г. Вульфсон, Б. А. Арбузов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1974, 1026.
4. N. Hackett, R. J. W. Le Fevre, *J. Chem. Soc.*, 1961, 2612.
5. Б. А. Арбузов, Р. П. Аршинова, *ДАН СССР*, 227, 1361 (1976).
6. B. A. Arbuzov, S. G. Vul'fson, R. P. Arshinova, *Phosphorus*, 4, 221 (1974).
7. M. J. Aroney, L. H. L. Chia, R. J. W. Le Fevre, J. D. Saxby, *J. Chem. Soc.* 1964, 2948.
8. Р. П. Аршинова, С. Г. Вульфсон, С. Д. Ибрагимова, Э. Т. Мукменев, Б. А. Арбузов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1976, 1241.
9. О. А. Раевский, А. Н. Верещагин, Ю. А. Донская, А. Г. Абульханов, Я. А. Левин, Там же, 1976, 2013.
10. О. А. Раевский, А. Н. Верещагин, Ф. Г. Халитов, Там же, 1972, 353.
11. R. S. Armstrong, M. J. Aroney, R. J. W. Le Fevre, R. K. Pierens, J. D. Saxby, C. J. Wilkins, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 2735.
12. О. А. Раевский, А. Н. Верещагин, Ф. Г. Халитов, Ю. А. Донская, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1972, 710.
13. О. А. Раевский, Ф. Г. Халитов, А. Н. Верещагин, И. М. Ветлужских, Там же, 1972, 2446.
14. О. А. Раевский, А. Н. Верещагин, Ф. Г. Халитов, Е. Н. Цветков, Там же, 1973, 995.
15. О. А. Раевский, А. Н. Верещагин, Ю. А. Донская, Ф. Г. Халитов, Е. Н. Цветков, Там же, 1974, 787.
16. O. A. Raevsky, *J. Mol. Structure*, 19, 276 (1973).
17. M. J. Aroney, R. J. W. Le Fevre, J. D. Saxby, *J. Chem. Soc.*, 1963, 1739.
18. О. А. Раевский, А. Н. Верещагин, Ю. А. Донская, И. Г. Малахова, Ю. И. Сухорук, Е. Н. Цветков, М. И. Кабачник, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1976, 2243.
19. О. А. Раевский, А. Н. Верещагин, Ю. А. Донская, Ф. Г. Халитов, И. Г. Малахова, Е. Н. Цветков, Там же, 1974, 453.
20. M. J. Aroney, R. J. W. Le Fevre, J. D. Saxby, *J. Chem. Soc.*, 1964, 6180.
21. С. Б. Булгаревич, Е. Г. Амарский, А. А. Швеи, О. А. Осипов, *Ж. общ. химии*, 46, 1708 (1976).
22. Э. А. Ишмаева, А. Н. Верещагин, Ф. М. Харрасова, Там же, 46, 281 (1976).
23. M. J. Aroney, R. J. W. Le Fevre, D. S. Murthy, G. J. Peacock, J. D. Saxby, *J. Chem. Soc., B* (1966), 657.
24. Р. П. Аршинова, А. Н. Верещагин, С. Г. Вульфсон, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1973, 2240.
25. Б. А. Арбузов, Р. П. Аршинова, А. Н. Верещагин, С. Г. Вульфсон, Там же, 1973, 1964.
26. Б. А. Арбузов, Р. П. Аршинова, Л. И. Гуракий, Э. Т. Мукменев, *ДАН СССР*, 204, 1349 (1972).
27. Б. А. Арбузов, Р. П. Аршинова, А. Н. Верещагин, С. Г. Вульфсон, О. Н. Нуретдинова, Л. З. Никонова, *Хим. гетероцикл. соед.*, 1971, 1324.
28. Б. А. Арбузов, Р. П. Аршинова, *ДАН СССР*, 195, 835 (1970).
29. Б. А. Арбузов, Р. П. Аршинова, В. М. Зороастрова, Там же, 199, 1061, (1971).
30. А. Н. Верещагин, Р. П. Аршинова, С. Г. Вульфсон, Р. А. Черкасов, В. В. Овчинников, *Хим. гетероцикл. соед.*, 1971, 1464.
31. Б. А. Арбузов, Р. П. Аршинова, Ю. М. Мареев, И. Х. Шакиров, В. С. Виноградова, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1974, 665.
32. M. J. Aroney, R. J. W. Le Fevre, *J. Chem. Soc.*, 1963, 4938.
33. М. В. Волкенштейн, *Конфигурационная статистика полимерных цепей*, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1959.

34. T. L. Brown, J. G. Verkade, T. S. Piper, J. Phys. Chem., 65, 2051 (1961).
35. H. Tolkmith, Ann. N. Y. Acad. Sci., 79, 187 (1959).
36. M. Scrocco, B. De Luka, Sci. Chim., 37, 250 (1967).
37. P. Coppens, F. L. Hirschfeld, Israel J. Chem., 2, 117 (1964).
38. M. P. Warchol, E. N. DiCarlo, C. A. Maryanoff, K. Mislow, Tetrahedron Letters, 1975, 917.
39. J. M. Lehn, G. M. Munsch, Chem. Commun., 1969, 1327.
40. P. Mauret, J. P. Fayet, Bull. soc. chim. France, 1969, 2363.
41. Е. И. Матросов, Г. М. Петов, М. И. Кабачник, Ж. структ. химии, 15, 250 (1974).
42. Е. И. Матросов, Г. М. Петов, М. И. Кабачник, Там же, 15, 255 (1974).
43. Б. Д. Чернокальский, А. С. Гельфонд, Ю. Г. Каляметдинов, Ф. Ю. Ахмадулина, XI Менделеевский съезд по общ. и прикл. химии, Реф. докл. и сообщ., № 3, М., «Наука», 1975, стр. 104.
44. А. Е. Арбузов, П. И. Раков, Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 237.
45. Т. Г. Шавша, Уч. зап. Казанского гос. ун-та, 110, кн. 9, 83 (1950).
46. Б. А. Арбузов, Т. Г. Шавша, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 876.
47. Б. А. Арбузов, Т. Г. Шавша, Там же, 1954, 812.
48. Э. А. Ишмаева, А. Н. Верещагин, Н. А. Бондаренко, Г. Е. Ястребова, А. Н. Пудовик, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2695.
49. Б. А. Арбузов, А. П. Анастасьева, А. Н. Верещагин, А. О. Визель, А. П. Раков, Там же, 1968, 1729.
50. Ю. П. Егоров, В. И. Католиченко, Ю. Я. Боровиков, Н. Г. Фещенко, В. Я. Семеней, Теор. и эксп. химия, 8, 761 (1972).
51. Э. А. Ишмаева, О. А. Раевский, Р. А. Черкасов, Ф. Г. Халитов, В. В. Овчинников, А. Н. Пудовик, ДАН СССР, 197, 862 (1971).
52. Э. А. Ишмаева, Р. А. Черкасов, В. В. Овчинников, А. Н. Пудовик, Ж. общ. химии, 42, 2642 (1972).
53. J. W. Smith, Electric Dipole Moments, London, 1955.
54. Э. А. Ишмаева, Ф. М. Харрасова, А. П. Завьялов, А. Н. Пудовик, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 619.
55. О. А. Раевский, Ф. Г. Халитов, Там же, 1970, 2363.
56. Ю. А. Донская, Канд. дисс., Казанский гос. университет, Казань, 1975.
57. Э. А. Ишмаева, М. Миколайчик, А. Б. Ремизов, А. Н. Пудовик, ДАН СССР, 223, 351 (1975).
58. Э. А. Ишмаева, М. А. Пудовик, И. Я. Курашин, Л. П. Ивантаева, А. Н. Пудовик, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 178.
59. Э. Е. Нифантьев, И. С. Насоновский, А. А. Крючков, Ж. общ. химии, 43, 71 (1973).
60. Ю. Я. Боровиков, Ю. П. Егоров, В. Я. Семеней, Там же, 46, 2613 (1976).
61. Ю. Я. Боровиков, Ю. П. Егоров, В. А. Шокол, Л. И. Моляко, Там же, 45, 2377 (1975).
62. К. С. Мингалева, В. И. Ионин, А. А. Петров, Там же, 38, 560 (1966).
63. Э. А. Ишмаева, Н. А. Бондаренко, А. Н. Пудовик, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2565.
64. Э. А. Ишмаева, Р. Д. Гареев, Г. Е. Ястребова, А. Н. Пудовик, Ж. общ. химии, 42, 73 (1972).
65. Э. А. Ишмаева, М. Г. Зимин, Р. М. Галеева, А. Н. Пудовик, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 538.
66. Э. С. Козлов, С. Н. Гайдамака, Ю. Я. Боровиков, В. Т. Цыба, А. В. Кирсанов, Ж. общ. химии, 40, 2549 (1970).
67. C. W. N. Supter, A. A. Foxton, J. Read, A. I. Vogell, J. Chem. Soc., 1964, 430.
68. Ю. Я. Боровиков, Е. В. Рыльцев, И. Е. Болдескул, Н. Г. Фещенко, Ю. П. Маковецкий, Ю. П. Егоров, Ж. общ. химии, 40, 1957 (1970).
69. В. И. Католиченко, Ю. П. Егоров, Ю. Я. Боровиков, Ю. П. Маковецкий, Н. Г. Фещенко, сб. Вопросы стереохимии, вып. 4, Изд-во «Вища школа», Киев, 1974, стр. 98.
70. Н. М. Заринов, В. А. Наумов, Л. Л. Тузова, ДАН СССР, 218, 1132 (1974).
71. А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 779.
72. А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова, Там же, 1952, 770.
73. А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова, Там же, 1952, 453.
74. Л. С. Хайкин, Л. В. Вилков, Успехи химии, 40, 2174 (1971).
75. Л. С. Хайкин, Л. В. Вилков, Там же, 41, 2224 (1972).
76. J. G. Verkade, Coordinat. Chem. Rev., 9, 1 (1972/1973).
77. E. J. Corey, R. A. Sreen, J. Am. Chem. Soc., 77, 205 (1955).
78. В. А. Наумов, В. М. Заринов, Ж. структ. химии, 13, 768 (1962).
79. M. Haemers, R. Ottinger, J. Reisse, D. Zimmerman, Tetrahedron Letters, 1971, 461.
80. W. J. Bentrude, J. M. Howard, J. Am. Chem. Soc., 92, 7136 (1970).
81. W. J. Bentrude, K. C. Gee, R. D. Bertrand, D. M. Grants, Там же, 93, 797 (1971).
82. C. L. Bodkin, P. Simpson, J. Chem. Soc. B, 1971, 1136.
83. А. Б. Ремизов, Р. Р. Шагидуллин, Д. Ф. Фазлиев, Оптика и спектроскоп., 34, 252 (1973).

84. Б. А. Арбузов, Р. П. Аришинова, С. Г. Вульфсон, Э. Т. Мукменев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2426.
85. D. W. White, R. D. Bertrand, G. K. McEwen, J. G. Verkade, J. Am. Chem. Soc., 92, 7125 (1970).
86. В. Е. Бельский, В. А. Наумов, Н. А. Нуретдинов, ДАН СССР, 215, 355 (1974).
87. Б. А. Арбузов, Р. П. Аришинова, Э. Т. Мукменев, С. Д. Ибрагимова, Р. Н. Губайдуллин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 2485.
88. Б. А. Арбузов, Р. П. Аришинова, Т. А. Гусева, Т. А. Зябликова, Л. М. Козлов, И. М. Шермергорн, Ж. общ. химии, 45, 1432 (1975).
89. В. А. Наумов, Н. М. Зарипов, В. Г. Дашевский, Ж. структ. химии, 12, 158 (1971).
90. В. А. Наумов, Н. М. Зарипов, В. Г. Дашевский, ДАН СССР, 188, 1062 (1969).
91. В. А. Наумов, Н. М. Зарипов, Ж. структ. хим., 11, 1108 (1970).
92. Б. А. Арбузов, И. И. Лапкин, Ф. Г. Сайткулова, А. П. Тимошева, С. Г. Вульфсон, А. Н. Верещагин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2413.
93. М. Г. Воронков, В. П. Фешин, А. Н. Никольская, П. А. Никитин, Е. П. Леванов, Н. И. Берестенников, А. И. Волков, ДАН СССР, 212, 618 (1973).
94. В. П. Фешин, М. Г. Воронков, Там же, 209, 400 (1973).
95. В. П. Фешин, М. Г. Воронков, Там же, 229, 398 (1976).
96. E. A. Lucken, J. Chem. Soc., 1959, 2954.
97. Д. А. Бочвар, И. П. Гамбарян, Л. М. Энштейн, Успехи химии, 45, 1316 (1976).
98. C. Romers, C. Altona, N. R. Buys, E. Havinga, in Topics in Stereochemistry, v. 4, ed. E. L. Eliel, N. L. Allinger, Wiley — Intersci. N. Y., 1969, p. 39.
99. В. А. Арбузов, I. V. Anonimova, S. G. Vulfson, L. K. Juldashova, N. A. Chadaeva, A. N. Vereschagin, Phosphorus, 5, 17 (1974).
100. И. В. Анонимова, Н. А. Чадаева, Л. К. Юлдашева, С. Г. Вульфсон, Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 2707.
101. S. David, O. Eisenstein, W. J. Hehre, L. Salem, R. Hoffman, J. Am. Chem. Soc., 95, 3806 (1973).
102. I. Tvaroska, T. Bleha, Tetrahedron Letters, 1975, 249.
103. J. Martin, J. B. Robert, Org. Magn. Resonance, 7, 76 (1975).
104. W. G. Bentrude, H. W. Tan, K. C. Yee, J. Am. Chem. Soc., 97, 573 (1975).
105. R. C. Killeen, J. L. Lawrence, J. W. Magennis, Acta Crystallogr., B27, 189 (1971).
106. С. Г. Вульфсон, Г. Я. Черугонова, Г. А. Чмутова, А. Н. Верещагин, ДАН СССР, 212, 621 (1973).
107. J. P. Majoral, J. Navech, Bull. soc. chim. France, 1971, 95.
108. J. P. Majoral, R. Pujol, J. Navech, F. Mathis, Tetrahedron Letters, 1971, 3755.
109. Э. Е. Нифантьев, А. А. Борисенко, Н. С. Насоновский, Е. И. Матросов, ДАН СССР, 196, 121 (1971).
110. W. J. Stec, V. Unanski, J. Michalski, Phosphorus, 2, 237 (1973).
111. О. А. Раевский, А. Н. Верещагин, Ф. Г. Халитов, Ю. А. Донская, Р. А. Черкасов, В. В. Овчинников, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1704.
112. J. A. Mosbo, J. G. Verkade, J. Am. Chem. Soc., 95, 4659 (1973).
113. Р. П. Аришинова, Р. Н. Губайдуллин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, стр. 1076.
114. И. Х. Шакиров, Канд. дисс., Казанский госуниверситет, 1976.
115. В. А. Наумов, В. Н. Семашко, ДАН СССР, 200, 882 (1971).
116. А. Н. Верещагин, О. Н. Нуретдинова, Л. З. Никонова, Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 758.
117. F. P. Foer, Acta Crystallogr., B28, 1201 (1972).
118. В. А. Наумов, С. А. Шайдуллин, Ж. структ. химии, 15, 132 (1974).
119. M. G. Newton, B. S. Campbell, J. Am. Chem. Soc., 96, 7790 (1974).
120. G. Robinet, J. F. Labarre, C. Leibovici, Chem. Phys. Letters, 29, 449 (1975).
121. D. G. Gorenstein, D. Kar, B. A. Luxon, R. K. Momii, J. Am. Chem. Soc., 98, 1668 (1976).
122. Р. П. Аришинова, в сб. Стереохимия и конформационный анализ в органическом и нефтехимическом синтезе, Баку — Сумгаит, 1976, стр. 42.
123. Л. В. Вилков, Т. П. Тимашева, ДАН СССР, 161, 351 (1965).
124. T. F. Lai, R. E. Marsh, Acta Crystallogr., 22, 885 (1967).
125. C. G. Le Fevre, R. J. W. Le Fevre, J. Chem. Soc., 1955, 2750.
126. Р. П. Аришинова, Э. Т. Мукменев, Л. И. Гурарий, Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, сер. хим., в печати.
127. Б. А. Арбузов, В. Е. Катаев, Р. П. Аришинова, Р. Г. Губайдуллин, Там же, в печати.
128. Б. А. Арбузов, Р. П. Аришинова, Т. Д. Сорокина, Там же, в печати.
129. Б. А. Арбузов, Р. П. Аришинова, Т. Д. Сорокина, Г. Е. Королева, Там же, 1977, 2006.
130. Б. А. Арбузов, В. Е. Катаев, Р. П. Аришинова, Там же, в печати.

Научно-исследовательский химический институт им. А. М. Бутлерова
Казанского государственного
университета им. В. И. Ульянова-Ленина.