

УДК 541.67 : 547.1.118

**ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СОЕДИНЕНИЯХ ФОСФОРА  
В СВЕТЕ НОВЕЙШИХ СТРУКТУРНЫХ ДОСТИЖЕНИЙ**

*Аршинова Р. П.*

Критически рассмотрены природа и механизм внутримолекулярных электронных взаимодействий в соединениях трех- и четырехкоординированного фосфора на основе обобщения результатов исследования их пространственного строения и физических свойств. Представлены доказательства высокой  $\pi$ -акцепторной способности фосфорсодержащих групп, способствующей стабилизации конформаций с транс-ориентацией взаимодействующих орбиталей доноров ( $n$ -орбитали неподеленных пар электронов гетероатомов или  $\pi$ -орбитали ненасыщенных систем) и акцепторов (связей атома фосфора).

Библиография — 193 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	595
II. Электронные взаимодействия трехвалентного фосфора с $n$ -электронодонорными заместителями . . . . .	596
III. Эффекты сопряжения в соединениях трехвалентного фосфора с $\pi$ -электронодонорными заместителями . . . . .	606
IV. Орбитальные взаимодействия в соединениях четырехкоординированного фосфора . . . . .	610
V. Влияние фосфорсодержащих групп на электронные взаимодействия в соседних фрагментах (О-фосфорилированные фенолы) . . . . .	613
VI. Заключение . . . . .	619

I. ВВЕДЕНИЕ

Развитие теории внутримолекулярных электронных взаимодействий связывается с экспериментальным и теоретическим анализом более сложных элементоорганических соединений, среди которых ведущее место принадлежит фосфорорганическим соединениям (ФОС). Известна исключительная способность атома фосфора вступать в электронные взаимодействия самых различных типов, что в первую очередь обусловлено возможностью вариации координационного числа этого атома от единицы до шести. Наличие вакантных орбиталей и неподеленной электронной пары (НЭП), высокая поляризуемость и полярность связей фосфора, способность к образованию донорно-акцепторных и кратных связей позволяет конструировать практически любые необходимые модели ФОС для исследования внутримолекулярных электронных взаимодействий.

Большой вклад в решение вопроса о природе электронных эффектов внесли представления о пространственном строении. Совместное исследование пространственной и электронной структуры способствует формированию принципиально новых, более глубоких и всесторонних взглядов на природу, механизм, локализацию и стерсонаправленность внутримолекулярных электронных взаимодействий. В случае органических соединений такие исследования позволили приблизиться к пониманию общих закономерностей, разработана стройная и последовательная структурная теория [1, 2], где в качестве теоретического фундамента для обсуждения большинства проблем органической химии использована качественная модель одноэлектронной молекулярной орбитали. Такой подход способствует созданию общей теории пространственного строения и химической реакционной способности.

Развитие квантовомеханической теории конформационного анализа привело к введению новых по сравнению с классической теорией электронных смещений следующих видов внутримолекулярных электронных взаимодействий: 1)  $\pi$ - и  $\sigma$ -взаимодействия несвязанных атомов; 2)  $\pi$ - и  $\sigma$ -конъюгационные взаимодействия; 3) геминальные взаимодействия; 4) эффекты ионности связей. По мнению авторов работы [1], эти взаимодействия образуют «алфавит» при прогнозировании структурных особенностей органических соединений и в значительной мере позволяют смоделировать системы с желаемой геометрией. В монографии [2] четко определены пространственные и геометрические ограничения, различные физические характеристики (смещение электронной плотности, потенциалы ионизации и др.), свидетельствующие о проявлении тех или иных типов электронных взаимодействий. Это делает доступным дальнейшее развитие теории в применении к более сложным элементоорганическим соединениям на основе имеющегося фактического материала.

Электронная структура ФОС и проявляемые ими эффекты взаимного влияния атомов были предметом многих исследований. Большинство из них выполнены в 60-х годах с позиций «d-орбитальной концепции» [4, 5], неоднократно подвергавшейся критике [6], вследствие чего до настоящего времени проблема участия d-орбиталей атомов непереходных элементов в образовании химических связей остается дискуссионной. Достаточно широкое развитие получил подход в форме корреляционного анализа [7—9]. В целом же назрела настоятельная необходимость систематического анализа внутримолекулярных электронных взаимодействий в ФОС на основе современных взглядов на природу и механизм электронных взаимодействий. Базой для такого подхода должны быть многочисленные фактические данные по конформационному поведению ФОС и их физическим свойствам. Результаты конформационного анализа ФОС систематизированы в ряде обзоров [10—12]. Существенную дополнительную информацию о геометрических параметрах, о характере электронных смещений, об энергетических характеристиках граничных орбиталей предоставляют различные физические методы. Большая часть этих результатов (электроно- и рентгенография, ЯМР-спектроскопия) вошла в обзоры по конформационному анализу ФОС [10—12], другая часть представлена в обзорах по применению в химии ФОС методов фотоэлектронной спектроскопии [13—15], дипольных моментов и эффекта Керра [16, 17], существенная часть результатов опубликована за минувшее пятилетие только в оригинальных работах.

Именно с этих позиций в предлагаемой работе рассмотрены соединения трех- и четырехкоординированного фосфора (P(III) и P(IV)) с целью обнаружения и идентификации внутримолекулярных электронных взаимодействий. Известно, какую важную роль играют электронная природа и структура реагентов в определении предпочтительного пути реакций (в том числе и для ФОС [18]), поэтому разработка современных взглядов на механизм взаимного влияния в ФОС должна стимулировать интерес химиков к выявлению фундаментальной взаимосвязи пространственного строения, электронной структуры и химической реакционной способности элементоорганических соединений.

## II. ЭЛЕКТРОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА С n-ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

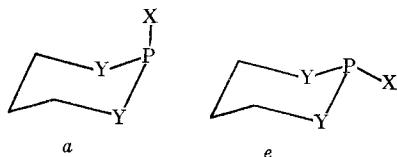
Проведенное за последнее десятилетие направленное изучение различных свойств циклических соединений P(III) подготовило основание для углубленного анализа эффектов взаимного влияния атомов в рассматриваемых системах. Наиболее всесторонне и полно различными физическими методами исследованы 2-X-1,3,2-дигетерофосфораны. Кратко резюмируя проведенные в этой области исследования, ограни-

чимся рассмотрением наиболее фундаментальных характеристик молекул с целью выяснения природы и механизма внутримолекулярных электронных взаимодействий.

### 1. Проявление взаимодействия в экспериментальных характеристиках

#### a) Пространственное строение

Конформационные исследования наиболее полно и широко проведены для 2-X-1,3,2-дигетерофосфоринанов. Результаты обобщены в виде обзоров [10–12, 19, 20]. Показано, что конформации циклических систем с атомом Р в цикле определяются природой его внутрициклических заместителей. Если это гетероатомы ( $Y=NR$ , O, S), реализуется преимущественно одна форма — кресла с аксиальным (a) положением экзоциклической связи.



Исключение найдено для диалкиламиногруппы ( $X=NR_2$ ,  $Y=O$ ) [21–27]. Обнаруженные отклонения объясняются в основном стерическими взаимодействиями. Замена гетероатомов на углеродные атомы приводит к уменьшению энергетической предпочтительности a-формы, доля которой возрастает при введении малообъемных гетероатомов в 3- и 5-положения по отношению к атому фосфора. Такая ярко выраженная тенденция к стабилизации одной формы, мало выгодной в свете стерических эффектов отталкивания (напомним, что для производных циклогексана более предпочтительна e-конформация), свидетельствует о строго стереоспецифичной природе эффекта, способствующего энергетическому выигрышу в пользу a-ориентации экзоциклического заместителя.

#### б) Распределение электронной плотности

Изменение природы экзоциклического заместителя X в 2-X-1,3,2-диоксафосфоринанах ( $Y=O$ ) вызывает значительные сдвиги в распределении электронной плотности в фосфорсодержащей части молекулы. Количественная информация о вариации полярности связей фосфора в рассматриваемых соединениях получена с помощью метода изоэлектрических карт (табл. 1) [16]. Эти данные свидетельствуют о высокой электронной лабильности связей фосфора. Из табл. 1 видны четкие различия в свойствах заместителей: атом хлора [28] и феноксильная группа [29, 30] обладают акцепторными свойствами, приводящими к передаче электронной плотности от циклических атомов кислорода и фосфора в сторону заместителя X; диалкиламиногруппа — донор НЭП, и миграция элект-

ТАБЛИЦА 1  
Дипольные моменты связей фосфора в 2-X-1, 3, 2-диоксафосфоринанах и соединениях  $PX_3$

Группа	$m$ , Д	Заместитель X				
		O (Ph) [30]	Cl [28]	O [R] [16, 29]	Ph [31]	N (R) <sub>2</sub> [27]
$O_2PX$	$m_{P-O}$	-0,8	-0,72	-0,32	-0,06	0,65
$O_2PX$	$m_{P-X}$	0,22	0,92	0,14	-0,95	0,37
$PX_3$	$m_{P-X}$	0	0,56	0	-1,18	-0,25

ронной плотности происходит в противоположном направлении — к циклическим атомам кислорода [27]. В 2-этокси- [16, 29] и 2-фенил-1,3,2-диоксафторинанах [31] характер распределения электронной плотности мало меняется по сравнению с симметрично замещенными соединениями [16], хотя для первого и наблюдается некоторая неэквивалентность связей P—O. Повышение полярности связи P—Cl в цикле по сравнению с  $\text{PCl}_3$  соответствует понижению частоты сигнала ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  (20,19 МГц по сравнению с 26,208 МГц для  $\text{PCl}_3$  [32]).

Частота сигнала ЯКР  $^{35}\text{Cl}$ , отражающая экранирование атома хлора, используется для оценки полярности различных связей, образованных атомом хлора [33]. Изучены спектры ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  для 2-X-1,3,2-дигетерофосфоринанов [34]. Полученные экспериментальные данные (табл. 2) позволяют проследить изменение дипольного момента связи P—Cl ( $m_{\text{P}-\text{Cl}}$ ) в зависимости от природы заместителя X в фрагменте  $\text{Y}_2\text{PCl}$ ; частота сильно понижается (от 26,208 до 17,08 МГц), а следовательно, дипольный момент увеличивается в следующем ряду заместителей: Cl > S > O > NR. При переходе от пяти- к шестичленным циклам частота повышается приблизительно на 1 МГц. Наибольшее смещение электронной плотности на атом хлора отмечается для 1,3,2-диазапроизводных.

ТАБЛИЦА 2  
Экспериментальные параметры циклических систем со связью P—Cl

Номер	Соединение	$\nu$ , МГц [32]	$l_{\text{P}-\text{Cl}}$ , Å [34]	$\gamma_{\text{P}-\text{Cl}}$ , Å <sup>3</sup> [16]
(I)		15,797	2,190	—
(II)		17,08	—	—
(III)		17,6	2,174	—
(IV)		18,64	—	—
(V)		19,86	2,105	0,34
(VI)		20,19	2,128	-0,67
(VII)		21,55 22,19	—	—
(VIII)		24,524	2,153 [35]	—
(IX)		25,79	—	-1,33
(X)	$\text{PCl}_3$	26,208	2,043	2,66

Обозначения:  $\nu$  — частота сигнала в спектре ЯКР  $^{35}\text{Cl}$ ;  $l_{\text{P}-\text{Cl}}$  — длина связи P—Cl;  $\gamma_{\text{P}-\text{Cl}}$  — анизотропия поляризуемости связи P—Cl.

### в) Поляризуемость связей

Анизотропия поляризуемости связей ( $\gamma$ ) является одной из наиболее чувствительных характеристик различных типов внутримолекулярных электронных взаимодействий. В 2-X-1,3,2-диоксафосфоринанах происходят широкие изменения анизотропии поляризуемости связей Р—О и Р—Х по сравнению с соответствующими симметрично-замещенными соединениями [16] (табл. 3). По мере увеличения акцепторных свойств за-

ТАБЛИЦА 3

**Анизотропия поляризуемости связей фосфора в 2-X-1, 3, 2-диоксафосфоринанах и в соединениях  $\text{PX}_3$**

Группа	$\gamma, \text{\AA}^3$	Заместитель X			
		Cl [28]	O (Ph) [30]	$\text{C}_{\text{sp}^2}$ (Ph) [36]	N (Me) [37]
$\text{O}_2\text{PX}$	$\gamma_{\text{P}-\text{O}}$	3,27	3,11	1,95	2,12
$\text{O}_2\text{PX}$	$\gamma_{\text{P}-\text{X}}$	-0,67	2,35	4,0	2,24
$\text{PX}_3$	$\gamma_{\text{P}-\text{X}}$	2,66	-0,59	--	2,81

местителя X в 2-фенокси- [30] и 2-хлор-1,3,2-диоксафосфоринанах [28] наблюдается увеличение продольной составляющей эллипсоида поляризуемости связей Р—О. В хлорангидриде (VI) значительно увеличивается перпендикулярная составляющая эллипсоида поляризуемости связи Р—Cl  $b_t$  и соответственно уменьшается  $\gamma$  ( $\gamma = -0,67 \text{\AA}^3$ ), по сравнению с  $\text{PCl}_3$  ( $\gamma = 2,66 \text{\AA}^3$ ) [28]. Еще большее возрастание  $b_t$  установлено для 2-хлор-1,3,2-дитиофосфоринана (IX) (см. табл. 2) [38]. В ряду хлорфосфитов выявлен обратно пропорциональный ход изменения величин  $\gamma$  связей Р—О и Р—Cl группировки  $\text{O}_2\text{PCl}$ : по мере уменьшения продольной составляющей связи Р—Cl возрастает продольная составляющая связи Р—О [16].

### г) Длины связей

Приведенные в табл. 2 полученные к настоящему времени данные по длинам связи Р—Cl в различных 2-X-1,3,2-дигетерофосфоринанах и их пятичленных аналогах свидетельствуют о широких изменениях значений Р—Cl в пределах 0,15 Å (от 2,043 Å в (X) до 2,190 Å в (I)). Длина связи Р—Cl возрастает по мере перехода от  $\text{PCl}_3$  к диоксапроизводным, затем к дитиа- и далее к диазапроизводным, в которых наблюдается наибольшее разрыхление этой связи. Установлено наличие функциональной связи между величинами анизотропной поляризуемости  $\gamma$  и длиной связи I [16, 38]. Связывание возрастает по мере роста положительного вклада в  $\gamma$ . Наибольшего увеличения поперечной составляющей связи Р—Cl, т. е. наибольшего разрыхления связи, следует ожидать в оксаза- и диазапроизводных хлорангидридов кислот трехвалентного фосфора.

### д) Валентные углы

Одной из интереснейших особенностей геометрического строения 2-X-1,3,2-дигетерофосфоринанов с *a*-позицией связи Р—Х и многих ациклических соединений Р (III) является увеличение валентных углов у прилежащего к атому Р гетероатома (O, N), т. е. существует ярко выраженная тенденция к  $sp^2$ -гибридному состоянию гетероатома. Внутрициклический угол у атома кислорода близок к  $120^\circ$  в 2-хлор-1,3,2-диоксафосфоринане [39] и 5-спиро-2-метокси-1,3,2-диоксафосфоринане [40]. Близка к  $360^\circ$  сумма углов у атома азота в 1,3,2-оксаза- [41, 42] и диазафосфланах [43], а также в амидофосфитах [44—47]. В соответствии с расчетами Дьюара [48], плоская форма для атома азота становится энергетически выгодной только тогда, когда энергия сопряжения  $\delta E_n \gg$

$>18$  ккал/моль. Даже для анилина и амидов такое условие не удовлетворяется. Уплощение пирамиды атома азота, находящегося по соседству с фосфором, неоднократно обсуждалось в литературе [49], однако удовлетворительного объяснения до сих пор не найдено; ясно только, что нестандартное  $sp^2$ -электронное состояние гетероатомов свидетельствует о значительных взаимодействиях с «освобожденной»  $p$ -неподеленной парой электронов гетероатома.

#### е) Энергии верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО)

Интерпретация фотоэлектронных спектров в приближении теоремы Купманса позволяет оценить орбитальные энергии, которые приравниваются к потенциалам ионизации. Такие исследования проведены для 2-X-1,3,2-диоксафосфоринанов с  $X=NMe_2$ ,  $OMe$ ,  $Cl$  [50, 51]; получены значения энергий ионизации ВЗМО  $n_p$ ,  $n_N$ ,  $n_O$ . Обнаружено, что отсутствует расщепление орбиталей неподеленных электронных пар (НЭП) атомов азота и фосфора в 2-диметиламинопроизводном. Потенциал ионизации орбитали  $n_p$  не подчиняется правилу аддитивности; это обусловлено взаимодействием НЭП атома фосфора с НЭП смежных гетероатомов:  $n_O-n_p$ ,  $n_N-n_p$ ,  $n_{Cl}-n_p$ . Потенциалы ионизации НЭП атомов кислорода подвержены меньшим изменениям, орбиталя  $n_O$  в диметиламинопроизводном дестабилизирована значительно больше (10,0 эВ) по сравнению с хлорфосфитом (10,76 эВ). В целом в циклических соединениях наблюдается симбатное увеличение энергии всех верхних занятых молекулярных орбиталей, которое может быть объяснено различным направлением  $n-\sigma^*$ -гиперконъюгационного взаимодействия.

## 2. Теоретическая интерпретация экспериментальных данных

Вся совокупность изложенных выше факторов является доказательством высокой электронной лабильности группировки  $Y_2PX$ . Найденный электронный эффект (или совокупность эффектов) строго стереоспецифичен и способствует стабилизации  $\alpha$ -ориентации полярной связи  $P-X$  в 2-X-1,3,2-дигетерофосфоринанах. Во всех случаях по соседству с атомом фосфора находится гетероатом, электронное состояние которого близко в соответствии с данными по валентным углам к состоянию  $sp^2$ -гибридизации, и, следовательно, гетероатом выступает в качестве донора  $p_\pi$ -НЭП. Атом фосфора вместе с прилежащими к нему связями проявляет ярко выраженные  $\pi$ -электроноакцепторные свойства.  $\pi$ -Электроноакцепторный эффект, по-видимому, носит не частный, а универсальный характер и является основной причиной резкого различия между свойствами соединений элементов II и последующих периодов. Совсем недавно эта проблема рассмотрена для соединений кремния [52, 53], мышьяка [54, 55], серы и фосфора [55, 56]. Как видно, проблема имеет большое значение для понимания особенностей химического поведения элементоорганических соединений непереходных элементов в целом.

Возникает вопрос, возможна ли интерпретация высокой электронной лабильности соединений Р(III) на основе существующих ныне представлений о внутримолекулярных электронных взаимодействиях.

#### а) $d_\pi-p_\pi$ -Взаимодействие

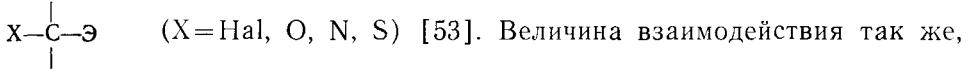
Традиционное объяснение  $\pi$ -электроноакцепторных свойств атома фосфора связано с наличием у него вакантных  $3d$ -орбиталей [4, 5]. Считается, что  $d_\pi-p_\pi$ -сопряжение способствует усилию связывания между акцептором—атомом фосфора и донором—соседним гетероатомом. В случае 2-X-1,3,2-дигетерофосфоринанов участие  $d$ -орбиталей атома фосфора должно было бы вызвать только увеличение двоесвязанного характера связей. Однако в действительности наблюдается, как отмечено выше, разрыхление экзоциклической связи  $P-Cl$ . Даже в тех случаях, когда внутрициклические заместители  $Y$  имеют более высокую элек-

роотрицательность ( $Y=NR$ ,  $O$ ) по сравнению с атомами хлора в  $PCl_3$  (что безусловно должно было бы способствовать участию  $d_\pi$ -орбиталей в связывании за счет роста положительного заряда на центральном атоме) связь  $P—Cl$  дестабилизирована по сравнению с этой же связью в  $PCl_3$ . Анализ направления смещения электронной плотности также указывает на то, что участие  $3d$ -орбиталей маловероятно. В случае  $d_\pi-p_\pi$ -сопряжения смещение электронной плотности должно происходить в сторону атома  $P$ ; но, как это следует из данных табл. 1, для каждого случая можно привести примеры обратного направления действия эффекта (в 2-диалкиламино-1,3,2-диоксафосфоринане электронная плотность смещается в сторону циклических атомов кислорода). Более того, полученный материал свидетельствует, что эффект не локализуется на центральном атоме, в качестве акцептора электронов выступает во всех случаях соседняя связь ( $P—Cl$ -связь в 2-хлор-1,3,2-дигетерофосфоринанах).

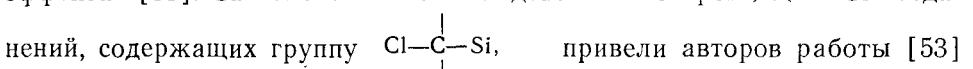
Таким образом, и разрыхление акцепторной связи, и направление смещения электронного заряда, и распространение переноса электронной плотности за атом фосфора в сторону акцепторной связи ставят под сомнение возможность интерпретации эффекта на основе концепции  $d_\pi-p_\pi$ -сопряжения.

### б) Электростатическое геминальное взаимодействие

Существенные (аналогичные по силе и направленности) эффекты смещения электронной плотности отмечены для органических соединений элементов IV<sub>b</sub> группы ( $\mathcal{E}=Si$ ,  $Ge$ ,  $Sn$ ), содержащих группировку



как и в случае 2-X-1,3,2-дигетерофосфоринанов, не соответствует электроотрицательности атомов и индукционному эффекту заместителей. Этот эффект получил название геминального взаимодействия атомов или  $\alpha$ -эффекта<sup>1</sup> [53]. Систематические исследования спектров ЯКР  $^{35}Cl$  соединений, содержащих группу



к выводу о том, что аномальные свойства соединений обусловлены электростатическим взаимодействием заряда атома  $\mathcal{E}$  с электронным облаком связи  $C—X$ . На примере соединения (VI) проверена гипотеза о возможности электростатического взаимодействия по механизму фельд-эффекта [59]. Расчет показал, что дипольный момент связи  $P—Cl$  должен возрастать на 0,23 Д. Под влиянием электрического поля диполя  $P—Cl$  (0,56 в соединении (X) или 0,92 Д в соединении (VI), см. табл. 1) происходит смещение электронной плотности от кислорода к фосфору и дипольный момент изменяется на 0,12 или на 0,17 Д соответственно. Согласно же методу изоэлектрических карт, момент связи  $P—O$  возрастает на 0,72 Д при переходе от симметрично-замещенных фосфитов к соединению (VI) [28]. Следовательно, электростатические взаимодействия, хотя и действуют в соответствующем направлении, не в состоянии в полной мере объяснить происходящие широкие смещения электронной плотности.

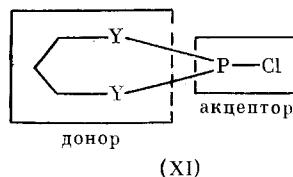
### в) $n-\sigma^*$ -Гиперконъюгационное взаимодействие

Стабилизация  $a$ -ориентации полярного заместителя в 1,3,2-дигетерофосфоринанах укладывается в рамки аномерного эффекта, природа которого многократно обсуждалась в литературе [60] и в настоящее время связывается с взаимодействием между НЭП  $p$ -типа циклического гетероатома с антисвязывающей молекулярной орбиталью экзоциклической полярной связи. Кроме того, обнаруженные для 2-хлор-1,3,2-диокса-

<sup>1</sup> Термин « $\alpha$ -эффект» имеет и другое значение [57, 58], в котором он и использован нами при последующем изложении (стр. 603). Для устранения неоднозначности терминологии вслед за авторами [53] обсуждаемый здесь эффект будем называть эффектом геминального взаимодействия атомов.

фосфоринана увеличение полярности связи P—Cl, ее удлинение, уменьшение частоты сигнала ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  соответствуют вариациям перечисленных параметров в  $\alpha$ -хлорэфирах, содержащих группировку Cl—C—O [1, 61—65]. Аномальное поведение  $\alpha$ -хлорэфиров широко изучено и получило название  $\alpha$ -эффекта [61], механизм которого (взаимодействие  $p$ -орбитали НЭП атома кислорода с разрыхляющей орбиталью связи C—Cl:  $n_o-\sigma^*_{c-cl}$  [61—65]) аналогичен аномерному эффекту. Для 2-X-1,3,2-дигетерофосфоринанов также подробно рассмотрена возможность наличия этого взаимодействия [59].

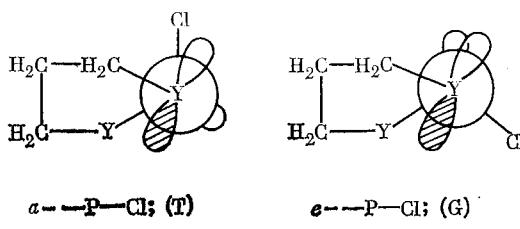
В 2-хлорпроизводных (XI) четко выделяются два фрагмента: электроноакцепторный — со связью P—Cl и электронодонорный — с 1,3-гетероатомами Y [39—43, 47]; наилучшим донором электронов является полулокализованная орбита  $n^+$ -типа, образованная вследствие взаимодействия двух эквивалентных  $p$ -орбиталей НЭП гетероатомов Y [66, 67].



В соответствии с величинами потенциалов ионизации орбиталей НЭП атомов в ФОС [15] донорная способность уменьшается в следующем ряду:  $n_N > n_s > n_p > n_o > n_{cl}$ , причем увеличение  $\pi$ -электронодонорной способности атома серы по сравнению с атомом кислорода объясняется соседством с низколежащей вакантной молекулярной орбиталью (НВМО) ( $\sigma^*_{p-cl}$ ) [68].

Акцепторная способность связей также тесно связана с их потенциалами ионизации [1, 15], она увеличивается при переходе к связям, образованным элементами III периода. К сожалению, данные по потенциалам ионизации связей фосфора не столь однозначны, как значения потенциалов ионизации более высоколежащих орбиталей НЭП.

Донорный и акцепторный фрагменты молекул 2-X-1,3,2-дигетерофосфоринанов взаимодействуют друг с другом не одинаково в двух альтернативных конформациях с *a*- и *e*-связью P—Cl.



*e*-Положение связи P—Cl характеризуется *гош*-ориентацией (G)  $n_e$  и связи P—Cl, а аксильное — *транс*-ориентацией (T).  $n-o^*$ -Взаимодействие максимально при Т-ориентации рассматриваемых орбиталей [1]. Такое взаимодействие приводит к значительной стабилизации Т-конформера и означает перенос заряда  $p$ -НЭП атомов Y на связь P—Cl; вследствие этого и наблюдается возрастание заряда на атоме хлора и уменьшение — на циклических атомах Y. Наибольший эффект переноса электронной плотности отмечается в 2-хлор-1,3,2-диазафосфоринанах (частота сигнала ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  минимальна), так как атомы азота являются лучшими донорами электронов в сравнении с атомами кислорода и серы. В свою очередь, атом серы характеризуется более сильными донорными свойствами, чем кислородный атом. Именно поэтому длина связи P—Cl и анизотропия ее поляризуемости имеют промежуточные значения по сравнению с диокса- и диазапроизводными. Перенос же электронной плотности в соответствии с частотами ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  невелик; это связано с диффузным характером НЭП атома серы по сравнению с

$2p$ -орбиталями НЭП кислорода и азота. Последние недиффузны, заряд двух электронов сконцентрирован в небольшой области, для них  $n-\sigma^*$ -сопряжение находит отражение в виде переноса заряда.

Взаимодействие должно также приводить к удлинению акцепторной связи [1]; связь же, образованная атомом-донором, может упрочниться (отмечается укорочение связи С—О в  $\alpha$ -хлорэфирах [65, 69]). В 2-хлор-1,3,2-дегетерофосфоринанах связь Р—Cl действительно удлиняется, и тем больше, чем выше донорная способность гетероатомов Y (в ряду O < S < N).

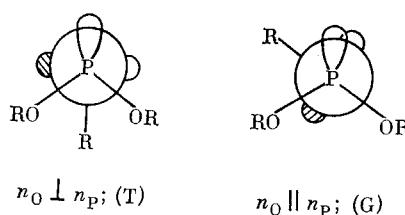
Вариация природы заместителя X (в связи Р—X) должна отразиться на величине  $n-\sigma^*$ -взаимодействия. Потенциалы ионизации связей Р—O(R) и Р—C приблизительно одинаковы и их значения по абсолютной величине выше, чем для связи Р—Cl [15, 67], поэтому взаимодействия для соответствующих соединений менее выражены.

### г) $\alpha$ -Эффект и акцепторная способность связей

Из сопоставления представленных выше данных для ФОС и данных работ [1, 61—65] для  $\alpha$ -хлорэфириров следует, что эффект  $n-\sigma^*$ -гиперконъюгационного взаимодействия в ФОС выражен намного сильнее. Расчеты показывают, что соседство с низколежащей вакантной молекулярной орбиталью вызывает увеличение  $\pi$ -электронодонорной способности гетероатомов [68]. В этом разделе рассмотрим причины, приводящие к росту акцепторной способности связей. Такое повышение обусловлено уменьшением энергии  $\sigma^*$ -орбитали, которое связывается в значительной мере с дестабилизацией акцепторной связи. В случае связи Р—Cl разрыхление вызвано широко известным в химии  $\alpha$ -эффектом, характерным для систем, содержащих смежные НЭП [3, 57, 58]. Сам эффект часто связывают со стабилизацией переходного состояния [57], и поэтому до самого последнего времени его влияние на физические свойства не рассматривалось. Однако, согласно квантовомеханическим расчетам [58],  $\alpha$ -эффект в первую очередь характеризуется дестабилизацией основного состояния, вызванной взаимодействием НЭП смежных гетероатомов. Часто (но не всегда) создаются условия для антисимметричной комбинации НЭП, которая обеспечивает более диффузное распределение электронной плотности занятой молекулярной орбитали с узловой плоскостью и, перпендикулярно линии связи, что, по мнению авторов работы [23], должно приводить к высокой «неоднородности» поляризуемости связей.

В этом отношении связь Р—Cl, по-видимому, является одним из лучших акцепторов; она имеет высокую поляризуемость  $b=10,04 \text{ \AA}^3$  [16], обусловленную диффузным распределением электронной плотности. Кроме того, дестабилизирующее отталкивание  $n_p-n_{\text{Cl}}$ -орбиталей значительно при любых ориентациях  $n_p$ -орбитали. В большинстве же других случаев молекула может избежать неблагоприятных взаимодействий смежных НЭП за счет конформационных перестроек.

Для других связей фосфора, в которых он находится по соседству с элементами V и VI б группы, наличие или отсутствие  $\alpha$ -эффекта зависит от конформационных характеристик. В 2-аллокси-1,3,2-диоксафосфоринанах связи Р—O отличаются своим поворотно-изомерными свойствами: экзоциклическая связь по стерическим причинам не в состоянии реализовать Т-конформацию, характерную для циклических связей, и имеет G-ориентацию [29].



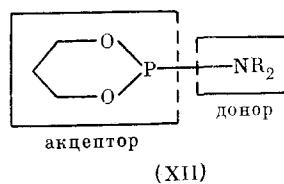
В G-конформации рассталикание между НЭП атомов кислорода и фосфора  $n_o-n_p$  максимально. Действительно, это заключение находит подтверждение при анализе фотоэлектронных спектров. Исследования целого ряда триалкилфосфитов, в которых происходит постепенный переход от GGГ-структур к структурам с Т-ориентацией всех трех аллоксильных остатков [50, 51], показывает, что взаимодействие  $n_o-n_p$  максимально в G-конформации и может быть оценено (с помощью параметра  $\beta_{\text{оп}}^{\pi}$ ) равным 0,58 эВ. Взаимодействие между НЭП атомов кислорода и фосфора настолько велико, что вызывает широкую вариацию потенциала ионизации орбитали  $n_p$  (порядка 1 эВ) в зависимости от поворотно-изомерных свойств связей Р—О.

Таким образом, неравноценные по своим конформационным характеристикам связи Р—О отличаются и энергетическими параметрами, экзоциклическая связь в значительной степени разрыхлена, и она выступает в роли акцептора НЭП атомов кислорода цикла. Эффект находит отражение в относительном удлинении экзоциклической связи Р—О по сравнению с циклическими связями (1,626 и 1,616, 1,611 Å в соответствии с рентгенографическими данными для диметоксипентаэритритофосфита [40]), а также в обнаруженном с помощью метода изоэлектрических карт смещении электронной плотности от атомов кислорода цикла в сторону экзоциклической связи Р—С [16].

В 2-диалкиламино-1,3,2-диоксафосфоринане  $\alpha$ -эффект  $n_n-n_p$ -рассталикания не обнаруживается с помощью фотоэлектронной спектроскопии [50, 51]. Отсутствие расщепления  $n_n$ - и  $n_p$ -орбиталей показывает, что взаимодействие между ними незначительно и, следовательно, они ориентированы перпендикулярно друг к другу.

#### д) Экзоаномерный эффект

Экзоаномерный эффект введен авторами работы [70] для объяснения стабилизации структур с  $\epsilon$ -связями С—О в 2-алкокситетрагидропиранах. В 2-X-1,3,2-дигетерофосфоринанах  $\epsilon$ -конформация характерна для соединения (XII) ( $X=NR_2$  [10, 27]).



В этом соединении наилучший донор (диалкиламиногруппа) вынесен за пределы цикла [39]. Србиталь НЭП атома азота, находящегося по соседству с Р(III), обладает сравнительно низким потенциалом ионизации, равным 8,65 эВ (для (XII) при  $R=Me$  [51]). Это на 2 эВ ниже потенциала ионизации орбитали  $n_o$ ; поэтому  $n_n-\sigma^*_{p-o}$ -взаимодействие должно быть сравнимо по силе и обратно по направлению по сравнению с  $n_o-\sigma^*_{p-c1}$ -взаимодействием в (VI). Именно этот эффект и наблюдается в действительности: смещение электронной плотности происходит с экзоциклического атома азота в направлении связи Р—О (см. табл. 1) [27].

В рассматриваемых соединениях имеются оптимальные структурные условия для  $n-\sigma^*$ -взаимодействия, несмотря на то, что диалкиламиногруппа занимает экваториальную, а не типичную для всех других типов X-аксиальную позицию. При  $\epsilon$ -конформации связи Р—О имеют GG'-структуру, в которой  $\alpha$ -эффект дестабилизирующего отталкивания  $n_o-n_p$ -орбиталей максимальен, вследствие чего акцепторные свойства связи возрастают. Что же касается НЭП атома азота, то она, вследствие

незакрепленности диалкиламиногруппы, всегда может принять Т-ориентацию по отношению к связи Р—О, благоприятную для гиперконъюгационного взаимодействия. При *e*-положении диалкиламиногруппы это должна быть так называемая перпендикулярная конформация, в которой НЭП атомов азота и фосфора взаимно перпендикулярны. Именно такая структура вытекает из анализа данных фотоэлектронной спектроскопии [51].

Следует подчеркнуть возможность реализации  $n_N-\sigma_{P-O}^*$ -взаимодействия и при *a*-положении связи Р—N, но в этом случае объемной диалкиламиногруппе трудно уложиться в перпендикулярную конформацию, благоприятную для осуществления  $n-\sigma^*$ -взаимодействия. *a*-Конформация становится более предпочтительной только при замене объемной группы NR<sub>2</sub> на менее объемные группы: NHR (R=Alk, Ph) [26, 71, 72] или азиридил [26], NPh<sub>2</sub>, пирил [73], NCO [74], где атом азота имеет плоскостное строение. Однако в такой конформации акцепторная способность циклических связей Р—O, имеющих ТТ-структуру, уменьшена, поэтому и энергия  $n_N-\sigma_{P-O}^*$ -взаимодействия ниже, чем в соединениях с *e*-связью Р—N.

*e*-Конформация установлена и для 2-аминотетрагидрофурана [75]. Для ее объяснения авторы привлекают все возможные типы орбитальных взаимодействий, не выделяя доминирующего (в том числе и прямо противоположные по направлению, как, например, в *e*-структуре взаимодействия  $n_O$  ( $\sigma$ -типа)— $\sigma_{C-N}^*$  и  $n_N-\sigma_{C-O}^*$ ). Представленный выше экспериментальный материал для 2-диалкиламино-1,3,2-диоксафосфоринана вместе с анализом стереохимических особенностей связей позволяет выделить ключевое орбитальное взаимодействие типа  $n_N-\sigma_{P-O}^*$ .

Таким образом, комбинация Р(III) с различными гетероатомами приводит к лабильной электронной системе с ярко выраженной способностью к перестройке электронного облака. Такая лабильность обусловливается взаимосвязанными эффектами: дестабилизирующими  $n-n$ -взаимодействием ( $\alpha$ -эффектом), способствующим возрастанию акцепторных свойств связей,  $n-\sigma^*$ -гиперконъюгацией, усиленной за счет  $\alpha$ -эффекта, а также фельд-эффектом. Величина смещения электронного облака НЭП, степень разрыхления связи и перестройки ее эллипсоида поляризуемости зависят от конформационных параметров и от положения гетероатомов в периодической системе: для элементов II периода характерен перенос концентрированного электронного облака 2*p*-орбитали НЭП-донора (чем обусловлено проявление эффекта в изменениях дипольных моментов связей, частот ЯКР <sup>35</sup>Cl); связи элементов III периода, как акцепторные, более легко поляризуются и разрыхляются, что приводит к их удлинению и увеличению вклада перпендикулярной составляющей тензора поляризуемости.

Следует отметить, что обнаруженные внутримолекулярные взаимодействия характерны не только для циклических соединений. Многие из перечисленных выше экспериментальных наблюдений для 2-X-1,3,2-дигетерофосфоринанов обнаруживаются и для ациклических соединений [76, 77]. Факты свидетельствуют о том, что в достаточно заметной силе эффекты гиперконъюгационных взаимодействий проявляются и в соединениях Р(IV) [78].

Переход от соединений фосфора к соответствующим мышьяксодержащим соединениям приводит к усилению действия эффекта. Изучение методами изоэлектрических и изоанизотропных карт 2-хлор- [79], 2-бром- [80] и 2-фенил-1,3,2-диоксаарсенанов [81] позволило провести количественную оценку степени смещения электронной плотности и перестройки эллипсоидов поляризуемости связей. Полученные данные показывают, что обнаруженные орбитальные взаимодействия характерны для широкого круга соединений и поэтому должны учитываться при интерпретации данных о физических и химических свойствах соединений.

### III. ЭФФЕКТЫ СОПРЯЖЕНИЯ В СОЕДИНЕНИЯХ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА С $\pi$ -ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

В фосфорорганических соединениях, содержащих по соседству с атомом фосфора ненасыщенную группировку, возможна реализация различных видов сопряжения:  $d$ — $\pi$ -сопряжение, сопряжение  $\pi$ -электронов ненасыщенной группировки с НЭП атома Р(III), гиперконъюгация  $\pi$ -электронов с вицинальными связями атома фосфора. Все перечисленные виды внутримолекулярных электронных взаимодействий строго стереонаправлены, поэтому изучение пространственных характеристик соединений в значительной мере способствует выявлению доминирующего вида сопряжения, определяющего специфику физических и химических свойств соединений в целом.

Остановимся на рассмотренииmonoариловых соединений трехвалентного фосфора  $\text{Ar}_2\text{P}(III)$  (XIII), так как они более свободны от стерических взаимодействий по сравнению с ди- и триариловыми производными. Экспериментальное исследование этих соединений выполнено в основном за последние годы.

#### 1. Пространственное строение

Для monoарилфосфинов (XIII) можно представить две пространственные структуры с параллельной ( $\omega=0^\circ$ ) или перпендикулярной ( $\omega=90^\circ$ ) ориентацией неподеленной пары электронов атома фосфора ( $n_p$ ) и  $\pi$ -орбиталей бензольного кольца (рис. 1). Многие из соединений

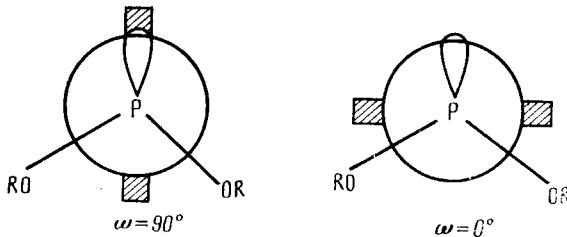
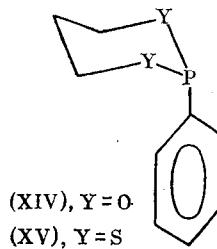


Рис. 1. Границные конформации бензольного ядра в арилфосфинах

этого типа изучены с помощью электронографии и эффекта Керра. Близкая к ортогональной ориентация  $n$ - и  $\pi$ -орбиталей установлена для следующих заместителей: X=Cl ( $81^\circ$  [82],  $\sim 90^\circ$  [83]); X=F ( $59^\circ$  [84]), X=Alk ( $\sim 90^\circ$  [85]), X=CN ( $\sim 90^\circ$  [86]). Альтернативная конформация с  $\omega \approx 0^\circ$  найдена с помощью ИК-спектроскопии для простейшего соединения этого ряда — фенилфосфина [86]. Релаксационными ЯМР-измерениями определены барьеры вращения групп  $\text{PH}_2$  и  $\text{PCl}_2$  (0,17—1,02 и 0,7—4,1 ккал/моль соответственно) вокруг связи  $\text{Ph}-\text{P}$  [87, 88]. Интересные результаты получены для циклических соединений с экзоциклической связью  $\text{P}-\text{Ph}$ : (XIV) [36] и (XV) [38]. Здесь реализуется вынужденная копланарная ориентация  $n_p$ - и  $\pi$ -орбиталей. Значительные 1,3-синаксильные взаимодействия  $\alpha$ -расположенного фенила [31, 36, 38] разворачивают бензольное ядро под углом  $90^\circ$  к плоскости симметрии молекулы, в которой находится ось НЭП атома Р(III).



Структура простейших монофенилфосфинов неоднократно рассматривалась с помощью квантовомеханических расчетов. Неэмпирические расчеты в базисе STO-3G для фенилфосфина и фенилдифторфосфина ( $X=H, F$ ) показывают, что НЭП атома P(III) расположена перпендикулярно к плоскости ароматического кольца [89]; при замене атомов H, F на атомы Cl предпочтительной становится альтернативная конформация ( $\omega=90^\circ$ ) [89]. Выполнены полуэмпирические расчеты методами MINDO/3 и MNDO с полной оптимизацией геометрии всех потенциально низколежащих конформаций [90]. Оба метода, а также CNDO/2 [91, 92] подтверждают стабилизацию структуры с близкой к параллельной ориентацией  $p$ - и  $\pi$ -орбиталей в фенилфосфине. Эти же методы приводят к заключению об аналогичной структуре фенилдиметилфосфина [90]. Для дихлорпроизводного установлена (методом MNDO [93]) ортогональная структура, согласующаяся с представленными выше экспериментальными данными.

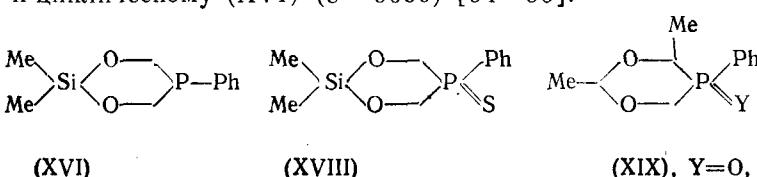
## **2. Спектральные исследования электронных взаимодействий в моноарилфосфинах**

Косвенную информацию о структуре, основанную на анализе силы взаимодействия заместителя — фосфорсодержащей группировки с π-электронами бензольного кольца, несут спектральные методы. Большая часть работ по моноарилфосфинам посвящена анализу УФ-спектров.

Наиболее характерной считается  $R$ -полоса в области 230—260 нм. Она обусловлена переносом  $\pi$  в бензольное ядро ( $n \rightarrow \pi^*$ -переход). Многие авторы полагают, что интенсивность полосы связана с относительной ориентацией  $n$ - и  $\pi$ -орбиталей. В пользу возможности существования такой связи свидетельствует падение интенсивности полосы при переходе от циклического 2,2-диметил-5-фенил-1,3,2,5-диоксасилафосфоранна (XVI) (9000 [94]) и стерически неперегруженного (XIII) с  $X = Me$  (5550 [95, 96]) к диэтилфосфину (3920) и к его димезитильному (1700) и ди-*трит*-бутильному (1890) производным [95, 96]. Падение интенсивности  $R$ -полосы в фенилдиалкилфосфинах многими авторами приводится как доказательство того, что в соединениях наряду с основным конформером, в котором  $n$ - и  $\pi$ -орбитали ортогональны, присутствует и другой с благоприятной для  $n-\pi$ -сопряжения геометрией ( $\omega = 0^\circ$ ) [95—97].

Имеются и другие точки зрения на интерпретацию данных УФ-спектроскопии. Некоторые авторы считают, что при наличии  $p-\pi$ -сопряжения  $R$ -полоса должна отсутствовать, как это и обнаружено для производных анилина [98—100]. Предполагается, что причина различия может заключаться в разнице между энергиями орбиталей НЭП центрального атома и  $\pi$ -орбиталей бензольного кольца [101]: если в анилине энергия  $E(n_N)$  ниже  $E(\pi)$ , то в фенилфосфинах (а также фениларсинах) порядок энергий другой ( $E(n_P) > E(\pi)$ ), поэтому  $n \rightarrow \pi^*$ -переход в УФ-спектрах наблюдается при больших длинах волн.

По-видимому, проблема может быть решена при сопоставлении УФ-спектров соединений с изученной пространственной структурой. В ряду диалкилфенилfosфинитов характеризованы УФ-спектры и циклического соединения (XIV) с вынужденной копланарной ориентацией  $n$ - и  $\pi$ -орбиталей [101] и ациклического диэтилфенилfosфинита PhP(OEt)<sub>2</sub> (XVII) [100], однако для последнего отсутствуют структурные данные. В ряде диалкилфенилfosфинов R<sub>2</sub>PPh не получено прямых экспериментальных результатов по пространственному строению циклического аналога. Здесь в УФ-спектрах обнаружено повышение интенсивности R-полосы при переходе от ациклических соединений ( $\epsilon \leq 5550$ ) к циклическому (XVI) ( $\epsilon = 9000$ ) [94—96].



Авторы объясняют найденный эффект параллельной ориентацией  $n_p$ - и  $\pi$ -орбиталей в (XVI). Изучение пространственного строения соединения (XVI) с помощью эффекта Керра не дало возможности сделать достаточно определенные выводы об ориентации фенила [102]. Имеющиеся же данные для аналогов с Р(IV) (для соединений (XVIII) [103] и (XIX) [104]) указывают на изменение конформации *a*-Ph на параллельную по сравнению с соответствующими 1,3,2-диоксафосфоринанами вследствие отсутствия в этих аналогах 1,3-сигнальных взаимодействий. Известно, что в шестичленных циклах ориентация плоскости бензольного ядра определяется в первую очередь стерическими эффектами [36], которые приблизительно одинаковы в соответствующих соединениях Р(III) и Р(IV). Это указывает на необходимость получения дополнительных экспериментальных данных для систем типа 5-фенил-1,3,5-диоксафосфоринана.

Из представленного выше материала по структуре и УФ-спектрам видно, что пока трудно говорить о наличии прямой зависимости между интенсивностью и положением *R*-полосы и ориентацией  $n$ - и  $\pi$ -орбиталей [101].

Для анализа электронных взаимодействий в арилфосфинах используются параметры экранирования ароматических атомов углерода в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  [105–107]. Варьирование этих величин при переходе от соединений (XIII) с X=H, Me к соединениям с X=*трет*-Ви авторы работ [107, 108] объясняют конформационными перестройками: для первого типа соединений, по их мнению, осуществляется свободное вращение фенила, во втором случае реализуется конформация с ортогональной ориентацией  $n$ - и  $\pi$ -орбиталей.

Наиболее наглядное представление о величине и силе мезомерного взаимодействия заместителя X с фенильным ядром или ацетиленовой связью может быть получено из фотоэлектронных спектров: ВЗМО в фенилфосфинах образуется за счет взаимодействия  $\pi$ -уровней бензола и орбитали  $n_p$ . Чем больше расщепление  $b_1(n)$  и  $b_1(\pi)$ -орбиталей по данным фотоэлектронных спектров, тем больше  $n$ — $\pi$ -взаимодействие. Для соединений ряда (XIII) с X=Me [108], X=Cl [109], X=OEt (XVII) [50, 51] заметного расщепления не обнаружено. Для фенилфосфина (X=H) полученные данные не однозначны [92, 93, 108–110], они суммированы и пересмотрены с привлечением данных для других монофенилфосфинов для уточнения отнесения полос в [93]; полученное расщепление (0,49 эВ) свидетельствует о наличии взаимодействия. Оно увеличивается в 1,4 раза при переходе к *трет*-бутилэтилфосфину [111], для соответствующих хлорпроизводных расщепление намного меньше [93, 111].

О значительном взаимодействии фосфорсодержащей группировки с соседней  $\pi$ -электронной системой свидетельствует анализ фотоэлектронных спектров ди-*трет*-бутил-фенил- и -винилфосфинов [92]. Обсуждены фотоэлектронные спектры упомянутого выше соединения (XVII) [50, 51], для которого в УФ-спектре наблюдается средней интенсивности *R*-полоса [100]. Вторая полоса в спектре этого соединения обусловлена ионизацией  $\pi$ -электронов бензольного кольца. Ее расщепление на компоненты, соответствующие орбиталим  $\pi(a_2)$  и  $\pi(b_1)$ , невелико и не регистрируется достаточно четко, компоненты (9,22 и 9,40 эВ) могут быть определены приближенно [50, 51]. Малое расщепление  $\pi$ -орбиталей может свидетельствовать о малой величине их взаимодействия с НЭП атома Р(III). Экспериментальное значение потенциала ионизации  $n_p$ -орбитали подчиняется принципу аддитивности, что также является дополнительным проявлением малого смешивания орбиталей  $n_p$  и  $\pi$ .

В целом, как следует из представленного выше материала по монофенилфосфинам, полученные результаты часто противоречивы. Это, по-видимому, связано с тем, что авторы почти всех спектральных работ предполагают, что  $\pi$ -орбитали бензольного кольца вступают во взаимодействие с соседним фрагментом только в одной форме с  $\omega=0^\circ$ , когда возможно  $n$ — $\pi$ -сопряжение. В ортогональной же форме, как показыва-

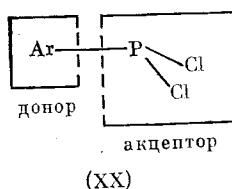
ет орбитальное рассмотрение (см. следующий раздел), созданы структурные условия для другого вида сопряжения —  $\pi-\pi^*$ -типа, которое безусловно также оказывает влияние на положение и характер полос в спектрах (см., например, [92]). Учитывая же, что спектральные исследования позволяют делать заключения только о силе эффектов сопряжения с  $\pi$ -орбиталями бензольного кольца, приходим к выводу о необходимости решения вопроса о проявлении обоих видов сопряжения в спектральных характеристиках и их взаимосвязи с пространственным строением.

### 3. Природа электронных взаимодействий в фенилфосфинах

Проводя аналогию между электронным строением аминов и фосфинов с фенильными заместителями, многие авторы первоначально полагали, что соединения трехвалентного фосфора так же, как и соединения азота, должны быть стабилизированы эффектами  $p-\pi$ -сопряжения. Однако анализ многочисленных экспериментальных данных и электронного состояния атома Р привел Цветкова и Кабачника к выводу об ингибировании сопряжения в арилфосфинах [112]; эти результаты вызвали широкую дискуссию в литературе [113]. Несмотря на это, в спектроскопических работах полученные результаты часто трактуются с позиций возможности осуществления  $n-\pi$ -сопряжения; критика таких работ приведена в [114]. В целом полученные структурные данные [82—89] вместе со спектральными характеристиками [94—97] приводят к выводу об ограниченном  $n-\pi$ -взаимодействии. Проведенное недавно [115] совместное рассмотрение интегральных интенсивностей полос СН-колебаний в ИК-спектрах констант спин-спинового взаимодействия  ${}^1J(C, H)$  и констант скоростей дейтерообмена Ме-группы в фенилфосфинах показало отсутствие  $n-\pi$ -сопряжения.

В работе [92] по фотоэлектронным спектрам винил- и фенилфосфинов впервые было высказано предположение, что доминирующим видом электронных взаимодействий в таких системах является не  $n-\pi$ -,  $d_\pi-p_\pi$ -сопряжение и не индуктивный эффект, а  $\pi-\sigma_{p-c}$  — гиперконъюгация. Позднее автор работы [89] пришел к аналогичному заключению на основе анализа значений дальних констант спин-спинового взаимодействия  ${}^5J(C, H)$  и  ${}^5J(C, F)$  и барьеров внутреннего вращения в дигалогенпроизводных фенилфосфинов [89]. Делокализация электронной плотности в направлении от фенила к Р обнаруживается из сопоставления химических сдвигов сигналов ЯМР  ${}^{13}C$  бензольного ядра [116]. Анализ дипольных моментов арилдихлорфосфинов векторно-статистическим методом [83, 117] указывает на существенный сдвиг  $\pi$ -электронной плотности арила в сторону связей Р—Cl: полярность связи  $C_{Ar}-P$  заметно уменьшается по мере перехода от арилдихлорфосфинов (1,43 Д) к триарилфосфинам (0,38 Д [31]), арилфосфинам (0,07 Д [117]) и 2-фенил-1,3,2-диоксафторинану (0,25 Д [31]); дипольный момент связи Р—Cl возрастает до 1,87 Д (по сравнению с 0,56 Д в  $PCl_3$ ). Смещение электронной плотности от арила к фосфору не может быть объяснено в рамках концепции  $n-\pi$ -сопряжения.

Рассмотрим типы орбитальных взаимодействий в арилдихлорфосфинах в зависимости от пространственной ориентации арильной группы. Молекула может быть разбита на два фрагмента: первый — арильный — является донором  $\pi$ -электронов, второй — за счет антисимметричной комбинации вакантных орбиталей связей Р—Cl образует низколежащую  $\pi_{PCl_2}$ -орбиталь (ХХ).



При параллельной ориентации  $n_p$ - и  $\pi$ -орбиталей (см. рис. 1,  $\omega = 0^\circ$ ) создаются пространственные условия для  $n-\pi$ -сопряжения, при перпендикулярной ( $\omega = 90^\circ$ ) — для  $\pi-\pi^*_{PCl_2}$ -взаимодействия [118]. При  $X=H$  энергия орбитали  $\pi^*_{pH}$ , высока и более эффективно  $n-\pi$ -взаимодействие. Энергия орбитали  $\pi^*_{pH}$ , значительно понижается, когда атом H замещается на Alk и особенно на Cl, что приводит к стабилизации биссекторной конформации. Следует отметить, что в винилфосфинах взаимодействия с  $\pi$ -системой должны носить более выраженный характер, так как в фениле они ослаблены вследствие делокализации  $\pi$ -электронов.

Проведенный анализ позволяет объяснить накопленный к настоящему времени фактический материал по пространственному и электронному строению арилфосфинов. Он показывает, что возрастание  $\pi$ -акцепторных свойств P-содержащих групп по сравнению с N-аналогами в корне изменяет характер доминирующего вида электронного взаимодействия, которое так же, как и в 2-X-1,3,2-диоксафосфоринах (см. гл. II), не ограничивается только атомом фосфора, а распространяется дальше в сторону всей акцепторной группы.

В заключение следует отметить, что для ариларсинов обнаружены аналогичные наблюдаемые для соединений фосфора перераспределения электронной плотности [117, 119], которые полностью укладываются в рамки обсуждаемой здесь концепции внутримолекулярных электронных взаимодействий.

#### IV. ОРБИТАЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СОЕДИНЕНИЯХ ЧЕТЫРЕХКООРДИНИРОВАННОГО ФОСФОРА

Свойства соединений P(IV) вида  $X^1X^2X^3 P=Y$  во многом определяются группировкой  $P=Y$ , где  $Y=O, S, Se$ . Обнаруживаемая с помощью различных физических методов вариация различных параметров связи  $P=Y$  в зависимости от природы заместителей X [4, 120, 121] свидетельствует о значительной роли электронных взаимодействий со связью  $P=Y$ . В конечном итоге анализ факторов, влияющих на такую фундаментальную характеристику связи, как распределение электронной плотности, должен позволить сделать конкретные выводы об ее электронном строении. С этой точки зрения целесообразно проследить влияние структурных факторов на полярность  $m(P=Y)$  связи  $P=Y$ . Известны линейные соотношения между частотами поглощения фосфорильной группы в ИК-спектрах и ее дипольным моментом [122, 123]. Сделана попытка вывести соотношение между  $m(P=Y)$  и суммой констант  $\Sigma \sigma_i$  для  $Y=O, S, Se$  [124]. Проведенное в последнее время детальное изучение полярности [16, 120, 124, 125], основности [126, 127] и потенциалов ионизации [15] гетерофосфорильных связей и пространственной структуры соединений в целом [10] позволяет выявить ряд новых соотношений с характером орбитальных взаимодействий в них.

##### 1. Полярность связи $P=Y$

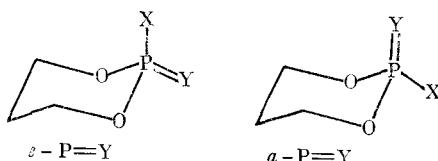
В симметрично замещенных соединениях  $X_3P=Y$  полярность связи  $P=Y$  оценивается как векторная разность дипольных моментов соединений P(III) и P(IV) (для нерегулярных заместителей X используются жестко закрепленные бициклические структуры) [16, 125]. Именно таким образом получены величины для  $m(P=O)$ ,  $D$  [16, 37, 125]:  $C_3P$  (3,40)  $> N_3P$  (3,27)  $> Cl_3P$  (3,13)  $> O_3P$  (2,95); для  $m(P=S)$  [16, 37, 125]:  $C_3P$  (3,88)  $> N_3P$  (3,19)  $> O_3P$  (2,62)  $> Cl_3P$  (2,03) и для  $m(P=Se)$  [124, 128]:  $C_3P$  (4,0)  $> N_3P$  (3,88)  $> O_3P$  (2,50). Обнаруженное увеличение пределов вариации значений  $m(P=Y)$  в ряду  $Y=O, S, Se$  обусловлено, по-видимому, возрастанием поляризуемости связи  $P=Y$  (при  $Y=O$  полная поляризуемость связи  $b=4,95 \text{ \AA}^3$  [16]; при  $b=13,64 \text{ \AA}^3$  при  $Y=S$  [16];  $b=17,63 \text{ \AA}^3$  при  $Y=Se$  [129]). Для легко поляризуемых атомов серы и селена эффект, естественно, выражен более ярко.

Причины изменения порядка возрастания полярности связи  $P=Y$  в ряду соединений вида  $YP(OR)_3$ ;  $m(P=O) > m(P=S) > m(P=Se)$  и в ряду соединений  $YPR_3$ :  $m(P=O) < m(P=S) < m(P=Se)$  обсуждены в работе [121]. В соответствии с данными фотоэлектронной спектроскопии, образование связи  $P=Y$  трактуется как  $\sigma$ -донорный перенос НЭП атома P(III) на вакантную орбиталь атома Y. Две неподеленные  $p$ -пары атома Y способны к противоположному по знаку  $\pi$ -донорному взаимодействию с молекулярной орбитальной группой  $RX_3$ , причем, по данным [130], это взаимодействие не ограничивается центральным атомом, а распространяется в направлении атомов заместителей X. Квантовомеханические расчеты методом CNDO/2 также подтверждают наличие гиперконъюгационного взаимодействия вырожденных орбиталей  $n_Y$  с  $\sigma$ -связывающими молекулярными орбиталями связей  $P-X$  [130]. В соединениях P(IV) первый потенциал ионизации в основном отвечает ионизации четырех  $p_{\pi}$ -электронов атома Y, он может служить мерой обратного переноса электронной плотности [15]. Для соединений  $X_3P=Y$  с  $Y=O, S$  обнаружено понижение потенциала ионизации в следующем ряду заместителей X, [15]:  $Cl_3P > (EtO)_3P > (Me_2N)_3P > Me_3P$ . В этом же порядке увеличивается полярность связи  $P=Y$ . Это свидетельствует о важной роли эффектов делокализации, обусловленных  $n-\sigma$ -гиперконъюгационным взаимодействием, в формировании электронного строения связи  $P=Y$ , причем, как и для соединений трехвалентного P, этот эффект в наибольшей степени выражен для связей  $P-Cl$  и  $P-O$  [121].

Донорная способность  $p_{\pi}$ -орбитали ПЭП атомов O, S, Se в соответствии с их потенциалами ионизации [15] возрастает в ряду  $O < S < Se$ . Она увеличивается при взаимодействии с низколежащими НЭП соседних атомов ( $X=OR, Cl$ ) и уменьшается при взаимодействии с более высоколежащими парами ( $X=NR_2$ ). Следовательно, в соединениях типа  $R_3P=Y$ , в которых донорная способность НЭП и акцепторная способность связей  $P-C$  понижены, эффекты делокализации выражены в наименьшей степени; порядок возрастания  $m(P=Y)$  соответствует порядку полярности донорно-акцепторных связей:  $(P \rightarrow O) < (P \rightarrow S) < < (P \rightarrow Se)$ .

Степень обратного переноса четырех  $p_{\pi}$ -электронов с гетероатома Y выше, с одной стороны, для соединений с  $X=Cl, OR$ , а с другой стороны, — с  $Y=Se$ , затем  $Y=S$  и  $Y=O$ . Наложение эффекта делокализации и вызывает изменения порядка возрастания дипольного момента связи  $P=Y$  в соединениях  $(RO)_3P=Y$  и  $R_3P=Y$ .

Влияние природы заместителя X на полярность связи  $P=Y$  выявляется при исследовании несимметрично-замещенных соединений типа 2-X-2-Y-1,3,2-диоксаффоринанов (XXI) [121, 125]. Она зависит также от конформационных характеристик, на что впервые указано при изучении дипольных моментов 2-метил- и 2,4-диметил-2-тионо-1,3,2-диоксаффоринанов [16]:  $a$ - и  $e$ -связи  $P=Y$  характеризуются различной полярностью [121].



Наибольшее различие найдено для соединений с  $X=H$ : для  $a$ - и  $e$ -связей  $P=O$  получены значения 3,25 и 2,95 Д [121, 132]; при  $X=NR_2$  различия составляют 0,25 Д (для  $P=O$ -связи 3,60 и 3,33 Д [133] и для  $P=S$ -связи 3,53 и 3,33 Д соответственно [134]). Наименьшая разница установлена в фосфонатах ( $X=Me$ ), где для  $a$ - и  $e$ -связей  $m(P=O)$  составляет 3,36 и 3,33 Д [126, 135].

Для конформационно однородных соединений определена только полярность  $e$ -связи  $P=Y$ ; в хлорфосфатах ( $X=Cl$ ) она минимальна ( $m(P=O)=2,40$  и  $m(P=S)=2,10 \text{ \AA}$  [125]), в фосфатах ( $X=OMe$ ) возрастает до 2,95 и 2,68  $\text{\AA}$  соответственно [125], в феноксипроизводных ( $X=OPh$ ) несколько увеличивается по сравнению с соединениями, где  $X=OR$  [136]. Графически оценена полярность связи  $P=Y$  в оксидах и сульфидах 2-фенил-1,3,2-диоксафосфоринана, которая составляет 3,0—3,5 и 2,8  $\text{\AA}$  соответственно [31]. Квантовомеханическими расчетами также обнаружена вариация полярности фосфорильной группы с изменением природы заместителя  $X$  в соединении (XXI) [127], однако полученные высокие по абсолютной величине значения подвергнуты критике [121]. Таким образом, можно сделать вывод, что дипольные моменты связей  $P=Y$  в 1,3,2-диоксафосфоринанах подвержены заметным изменениям как в зависимости от природы  $X$  (в пределах 1,0—1,5  $\text{\AA}$ ), так и в зависимости от ориентации связи  $P=Y$  ( $\sim 0,3—0,5 \text{ \AA}$ ).

## 2. Основность фосфорильной группы

Изменения полярности связи  $P=Y$  находят отражение в вариации физических и химических свойств соединений. Для фосфорильной группы такими характеристиками являются частоты колебания в ИК-спектрах и основность. Порядок основности 2-оксо-1,3,2-диоксафосфоринанов, определенный по  $\Delta\nu_{OH}$  фенола [127], коррелирует с величиной дипольного момента фосфорильной связи, изменяясь в следующем ряду  $X$  (рис. 2) [121]:



Полученный ряд также отражает найденные выше закономерности: для электроноакцепторных заместителей  $m(P=Y)$  и основность фосфорильной группы меньше, чем для электронодонорных. По-видимому, здесь

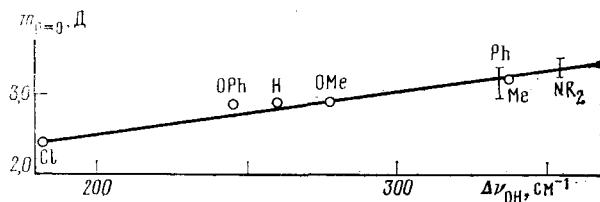


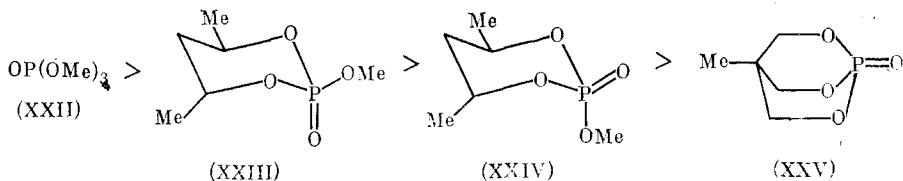
Рис. 2. Корреляция между полярностью и порядком основности фосфорильной группы, определенным по  $\Delta\nu_{OH}$  фенола [121]

так же, как и в симметрично-замещенных соединениях, проявляется влияние эффекта делокализации. К сожалению, данные по фотоэлектронным спектрам 2-оксо-1,3,2-диоксафосфоринанов весьма ограничены (получены только первые потенциалы ионизации) [137] и не позволяют поэтому провести корреляцию с эффектами делокализации [121].

При обсуждении влияния конформационных характеристик на основность и полярность связи  $P=Y$  полезно сопоставить соответствующие параметры соединений с различным пространственным строением и одинаковым окружением у атома фосфора. В 1,3,2-диоксафосфоринанах более полярная  $a$ -связь  $P=Y$  должна быть и более основной. Именно такой порядок основности фосфорильного атома кислорода установлен для 2-гидро-2-оксо- и 2-метокси-2-оксопроизводных [126]. Если же иметь в виду, что  $e$ -ориентации связи  $P=Y$  соответствует TT-конформация связей  $P-O$ , а  $a$ -положению — GG'-конформация, то можно заключить, что в TT-конформации степень делокализации  $p_n$ -электронов атома  $Y$  выше, и это вызывает уменьшение полярности связи  $P=Y$  [121].

Аналогичная зависимость проявляется и в ряду триалкилфосфатов. Для них установлен следующий порядок уменьшения основности терми-

нального атома кислорода [126]:



Члены ряда отличаются по своим структурным характеристикам: для (XXII) наиболее предпочтительна GGG-конформация [138], второй член ряда (XXIII) характеризуется равновесием форм GGG $\rightleftharpoons$ TGG' (первой приводится конформация эндоциклической группы) [139], третий член имеет GTT-конформацию [139], последний член (XXV) имеет TTT-конформацию [121]. По мере накопления Т-конформаций наблюдается увеличение действия эффекта делокализации; следовательно, уменьшается концентрация отрицательного заряда на терминальном атоме кислорода и соответственно уменьшается ее полярность и основность.

#### V. ВЛИЯНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ГРУПП НА ЭЛЕКТРОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СОСЕДНИХ ФРАГМЕНТАХ (*O*-ФОСФОРИЛИРОВАННЫЕ ФЕНОЛЫ)

Фосфорсодержащие группировки обладают такой высокой способностью к различным типам электронных взаимодействий, что могут изменить характер взаимного влияния атомов и в соседних с ним фрагментах. Для примера рассмотрим *O*-фосфорилированные фенолы, для которых накоплен достаточно большой фактический материал. Они содержат фрагмент Р—O—Ar. В органических соединениях такого типа — анизолах R—O—Ar доминирующим является *p*— $\pi$ -сопряжение между атомом кислорода и Ar; оно приводит к стабилизации конформаций с параллельным расположением *p*- и  $\pi$ -орбиталей [140] и вызывает перенос электронной плотности от атома кислорода в сторону бензольного ядра [141, 142]. Хорошо изучены также анизолы, в которых вследствие стерической перегруженности наблюдается ингибирование *p*— $\pi$ -сопряжения [143—147], что проявляется в обращении знака дипольного момента связи  $C_{sp^2}$ —O, который меняется от —0,39 Д в анизолах до 0,05 Д в его стерически затрудненных аналогах [144].

В *O*-фосфорилированных фенолах по соседству с группой Ar—O находится сильный конкурентоспособный  $\pi$ -электроноакцептор — фосфорсодержащая группа. Посмотрим, способна ли она ингибировать *p*— $\pi$ -сопряжение и какой из эффектов проявляется сильнее — *p*— $\pi$ -сопряжение или  $\pi$ -электроноакцепторное взаимодействие. Существует мнение, что введение в анизолы второй ненасыщенной группы, способной к сопряжению, не ингибирует сопряжения, так как в нем могут принимать участие обе неподеленные *p*- и  $sp^2$ -пары электронов атома кислорода [142, 148], разность энергий которых невысока [142]. Однако другие данные показывают, что наличие двух  $\pi$ -электронных систем у атома кислорода в молекуле органического соединения ослабляет его сопряжение с каждой из них в отдельности [141, 143]. Для аналогичных соединений кремния предполагается, что обе НЭП участвуют в сопряжении с фенилом и элементсодержащей группой [52]. Такое взаимодействие должно приводить к существенному понижению электронной плотности на атоме кислорода. Конкуренция между этими двумя типами взаимодействий способствует реализации энергетически более выгодного из них. Это в первую очередь должно найти отражение в пространственном строении соединений: при *p*— $\pi$ -сопряжении более выгодна структура, в которой плоскость бензольного ядра совпадает с плоскостью связей  $C_{sp^2}$ —O—Э, а *p*- и  $\pi$ -орбитали копланарны (рис. 3,  $\alpha=0^\circ$ ); в альтернативной конформации рассматриваемые плоскости взаимно ортогональны ( $\alpha=90^\circ$ ), а  $sp^2$ -орбита НЭП находится в одной плоскости с  $\pi$ -электронами фенила.

Рассмотрим последовательно имеющиеся данные о соединениях, содержащих фрагмент  $\text{Ag}-\text{O}-\text{P}(\text{III})$  или  $\text{Ag}-\text{O}-\text{P}(\text{IV})$ .

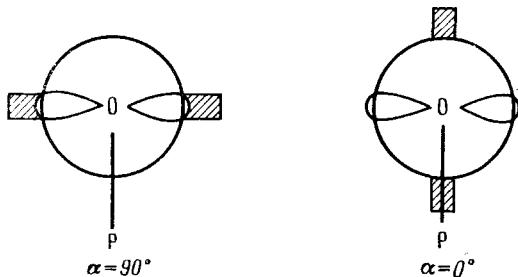


Рис. 3. Границные конформации бензольного ядра в О-фосфорилированных фенолах

## 1. Экспериментально измеренные характеристики соединений

### а) Пространственная структура соединений

В рамках существующих представлений  $p-\pi$ -сопряжение является энергетически более выгодным по сравнению с  $p_{\pi}-d_{\pi}$ -сопряжением, поэтому можно ожидать реализации конформаций с параллельной ориентацией рассматриваемых  $p$ - и  $\pi$ -орбиталей (рис. 3,  $\alpha=0^\circ$ ). Однако результаты большинства проведенных к настоящему времени исследований свидетельствуют об обратном: многие типы соединений фосфора имеют структуру с расположением  $p$ -орбитали НЭП и  $\pi$ -орбитали бензольного ядра, близким к ортогональному (см. далее, табл. 4). Такая ориентация плоскости фенила установлена рентгенографически для фенокситиофосфорилгидразида (XXXI),  $\alpha=87,2^\circ$  [149]; 2-фенокси-2-тионо-5,5-диметил-1,3,2-диоксафосфоринана (XXVII),  $\alpha=84,2^\circ$  [150]; 1,8-нафталенфенилфосфита (XXXI) [151] и восьмичленного 2-фенокси-4,5,7,8-дibenzo-6H-1,3,2-диоксафосфоцина (XXXIII),  $\alpha=75,5^\circ$  [152]. В растворах 1,3,2-диоксафосфоринаны сохраняют конформацию, характерную для кристаллического состояния [136]; аналогичную структуру имеет фосфорильный аналог [136] и ароксильные производные соединений трехвалентного фосфора [30]. Ортогональная ориентация установлена и для пирокатехина哩фосфитов [153]. Фенилдихлорфосфат по данным ЯМР также имеет существенно неплоскостное строение [154]. Введение заместителей в  $n$ -положение бензольного ядра в 2-арокси-1,3,2-диоксафосфоринанах не влияет на угол поворота плоскости арила, что также является косвенным свидетельством отсутствия сопряжения.

Возможно, что ортогональная ориентация  $p$ - и  $\pi$ -орбиталей, найденная для О-фосфорилированных фенолов, является не исключением, а правилом для соединений, содержащих по соседству с ароксильным фрагментом элементы III периода. Так, фенилсилиловый эфир [155] и трихлор- и триметилфеноксисиланы [156] имеют близкую к ортогональной структуру, в соединениях серы — ариловых эфирах арилсульфокислот — также выявлена значительная некопланарность ( $\alpha \sim 90 \pm 20^\circ$ ) [157].

### б) Распределение электронной плотности

Для установления механизма внутримолекулярных электронных взаимодействий ценным является анализ полярности связей  $\text{C}_{sp^2}-\text{O}$  и  $\text{P}-\text{O}$  фрагмента  $\text{Ph}-\text{O}-\text{P}$ . Выше отмечена высокая электронная лабильность связи  $\text{C}_{sp^2}-\text{O}$  в анизолах (пределы изменения дипольного момента от  $-0,39$  до  $0,05$  Д) [144]). В дифениловом эфире также наблюдается обращение знака дипольного момента связи по сравнению с анизолом: момент направлен в сторону атома кислорода [141]. Химические сдвиги сигналов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  в различных замещенных фенолах также подтверждают вариацию полярности связи  $\text{C}_{sp^2}-\text{O}$  в широких пределах в зависимости от характера и положения заместителей в бензольном ядре [158]. Полярность связи  $\text{P}-\text{O}$  меняется тоже в довольно широких пределах в зависимости от типа заместителей у ато-

ТАБЛИЦА 4

Длины связей Р—О и  $C_{sp^2}$ —О в О-фосфорилированных фенолах

Номер	Соединение	Положение	Длина связи, Å				Ссылки
			P—O (Alk)	P—O (Ar) *	C—O (Alk)	C—O (Ar)	
(XXVI)		a	1,565	1,59	—	1,44	[163]
(XXVII)		a	1,575	1,594	—	1,440	[150]
(XXVIII)		a	1,576	1,605	—	—	[164]
(XXIX)		a	1,549	1,575 (ц); 1,571 (н)	—	1,409	[165]
(XXX)		a	1,586	1,565	1,47	1,409	[166]
(XXXI)	$C_{10}H_8O_2POPh$	a	—	1,626 (ц); 1,656 (н)	—	1,412	[151]
(XXXII)		a	—	1,642 (ц); 1,618 (н)	—	1,408	[152]
(XXXIII)	$Ph(CH_3O)P(S)OC_6H_4Cl_2Br$	—	1,579	1,615	1,420	1,394	[167]
(XXXIV)	$(H_2N-NH)_2P(S)OPh$	—	1,609	—	—	1,415	[149]
(XXXV)	$MeOPh$	—	—	—	1,423	1,361	[160]
(XXXVI)	$n-MeOC_6Me_4OME$	—	—	—	1,47	1,38	[161]

\* Здесь ц — циклическая, н — экзоциклическая связи Р—О.

ма фосфора [16]. Все эти данные свидетельствуют о том, что  $\pi$ -донорный или  $\sigma$ -акцепторный перенос электронной плотности у атома кислорода находит отражение в изменении дипольных моментов связей.

К настоящему времени получены данные по полярности связи  $C_{sp^2}$ —О в следующих соединениях фосфора: трифенилфосфите [159], пирокатехинфосфита [153] и 2-арокси-1,3,2-диоксафосфоранах [30]. Во всех случаях дипольный момент связи  $C_{sp^2}$ —О (0,3—0,8 Д) направлен в сторону атома кислорода; это указывает на ингибирование  $p$ — $\pi$ -сопряжения. Доминирующим в данных системах является  $\sigma$ -акцепторный перенос электронной плотности в направлении кислородного атома, сравнимый по величине с  $\pi$ -донорным переносом.

Перейдем к рассмотрению второго фрагмента — связи Р—О. В симметрично-замещенных триалкилфосфитах полярность этой связи равна нулю [16]. В 2-X-1,3,2-диоксафосфоранах величина и направление дипольного момента связи меяется в зависимости от природы заместителя X (см. табл. 1) [16, 59], в ароксильных производных (X=OAr) циклические и экзоциклическая связи Р—О неравноценны — они характеризуются различной полярностью [30]: первые имеют дипольный момент 0,8 Д, направленный в сторону атома фосфора, дипольный момент

второй связи равен 0,22 Å и направлен в сторону атома кислорода, т. е. в целом наблюдается перенос электронной плотности от циклических атомов кислорода в сторону экзоциклической связи Р—O, имеющей ярко выраженные электроноакцепторные свойства. Перенос аналогичен наблюдавшемуся в 2-хлор-1,3,2-диоксафосфоринане, где в качестве акцептора выступает связь Р—Cl [16].  $\sigma$ -Акцепторный перенос электронной плотности в сторону кислородного атома следует также из анализа дипольных моментов пирокатехинфосфитов [153].

Полученные на основании метода дипольных моментов данные по полярности связи Р—O во фрагменте Р—O—Ph исключают возможность  $\pi$ -акцепторного взаимодействия НЭП атома кислорода с фосфором, содержащей группировкой ( $p_{\pi}$ — $d_{\pi}$ -сопряжение или гиперконъюгация). Во всех изученных примерах фрагмент Р—O—Ph ведет себя как акцептор электронной плотности.

### в) Длины связей

Дополнительное связывание, возникающее за счет эффекта сопряжения (в том числе и  $p$ — $\pi$ , и  $p_{\pi}$ — $d_{\pi}$ ), находит отражение в изменениях длин связей. Увеличение длины связи означает уменьшение ее двоесвязанного характера, ее разрыхление. К примеру, длина связи C—O(Ph) увеличивается от 1,361 Å в анизоле (XXXV) [160] до 1,38 Å в стерически перегруженном соединении (XXXVI) [161], в котором метоксильные группы выведены из плоскости бензольного кольца. В *n*-фторанизоле с помощью теоретических расчетов констатировано удлинение связи C—O(Ph) на 0,014 Å при переходе от плоской к ортогональной структуре [162]. В табл. 4 представлены данные рентгенографического изучения длин связей в O-fosфорилированных фенолах. Во всех случаях обнаруживается увеличение (на 0,03—0,05 Å) длины связи C—O(Ph), свидетельствующее об уменьшении ее двоесвязанного характера по сравнению с анизолом и даже с его стерически перегруженными аналогами.

Фосфорно-эфирные связи также меняют свои характеристики в зависимости от типа внутримолекулярных электронных взаимодействий. Из данных табл. 4 видно, что в большинстве случаев (за исключением соединения (XXX)) связи, находящиеся по соседству с Аг, длиннее, чем связи Р—O(Alk), что указывает на отсутствие дополнительного связывания во фрагменте Р—O(Аг). Следовательно, этот фрагмент обладает большим акцепторным характером по сравнению с группой Р—O(Alk). Для всех приведенных циклических соединений (XXVI)—(XXXII) проявляется неравноценность эндо- и экзоциклических связей Р—O. В 1,3,2-диоксафосфоринанах с аксиально расположенным феноксилем (XXVI)—(XXIX), (XXXI) экзоциклическая связь разрыхлена больше, она на 0,02—0,03 Å длиннее циклических.

Этот эффект не связан с изменением природы заместителя (Alk или Аг) у атома O, так как он сохраняется и в случае соединений (XXXI), (XXXII) [151, 152], хотя в последнем случае большие разрыхлены циклические связи Р—O(Аг). Указанное различие связано с конформационными характеристиками связей: в 1,3,2-диоксафосфоциине [152], а также в бициклическом *транс*-изомере 1,3,2-диоксафосфоринана (XXX) [166] экзоциклические связи Р—O(Ph) занимают *e*-позицию, в отличие от всех других соединений, где эта связь аксиальна. В случае *e*-положения меняется пространственная структура всего фрагмента Р—O—Ph: из «цисоидной» конформации, характерной для а-феноксила [30, 136, 150, 151, 163], фенил переходит к Т-структуре по отношению к НЭП атома Р [152]; при этом 1,3-синаксиальные взаимодействия не препятствуют реализации Т-конформации. Изменение конформаций и привело к изменению длин связей: конформации циклических и экзоциклических связей Р—O в соединениях с группой OPh описываются TTC- (или TTG- для Р(IV)) структурой, а с *e*-группой — структурой GG'T. Во всех приведенных в табл. 4 примерах удлинение наблюдается для связей, характеризующихся Т-конформацией.

### г) Фотоэлектронные спектры

К сожалению, соединения, содержащие фрагмент Р—O—Ph практически не изучены. В одной из работ [168] приведены фотоэлектронные спектры фенилдихлорфосфата; расщепления  $\pi(b_1)$ - и  $\pi(a_2)$ -орбиталей бензольного ядра в спектрах не обнаружено, что может указывать на отсутствие  $p-\pi$ -сопряжения.

### д) Спектры ЯМР $^{13}\text{C}$

Распределение  $\pi$ -электронной плотности в производных фенола и анизола оценивается также на основании химических сдвигов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  [142, 169, 170]; здесь изменения химических сдвигов углеродного атома в *пара*-положении бензольного ядра относят за счет эффекта сопряжения. В алкилфениловых эфирах при условии ингибирования  $p-\pi$ -сопряжения обнаружено уменьшение экранирования  $C_n$  по сравнению с анизолом [145, 158, 170]. Согласно литературным данным, в O-fosфорилированных фенолах [171, 172] и анилинах [173] дезэкранирование атома  $C_n$  увеличивается и достигает величины 2,7—6,3 м. д. Смещения сигнала  $C_n$  в сторону слабого поля в соединениях фосфора (по аналогии с системами, где наблюдается стерическое ингибирование эффекта  $p-\pi$ -сопряжения) могут быть объяснены уменьшением или даже отсутствием взаимодействия между  $p$ -орбиталями атома кислорода и  $\pi$ -орбиталями бензольного кольца.

### е) Ультрафиолетовые спектры

Участие  $\pi$ -электронов бензольного ядра в сопряжении с НЭП атома кислорода может быть изучено с помощью УФ-спектров; оно проявляется в батохромном сдвиге и понижении интенсивности полос  $\lambda_2$  и  $\lambda_3$  бензольного поглощения (в анизоле 217 нм,  $\epsilon=8050$ ; 271 нм,  $\epsilon=1500$  [140]). В *трет*-бутилфениловом эфире и 2-6-диметиланизоле, где сопряжение стерически ингибировано, интенсивность полосы  $\lambda_3$  мала (460 [174], 334 [146]).

УФ-Спектры производных фосфора — 2-фенокси-1,3,2-диоксафосфоринанов изучены в работе [172].

Для 2-оксида и 2-сульфида наблюдается полная аналогия со спектрами стерически перегруженных анизолов: полоса  $\lambda_2$  не испытывает батохромного смещения, характерного для анизола, сохраняется тонкая колебательная структура полосы  $\lambda_3$ , интенсивность ее не превышает 440. Общий вид и положение полосы  $\lambda_3$  сохраняются и для соединения с Р(III),  $\epsilon_{\max}=520$ . Анализ полосы  $\lambda_2$  затруднителен из-за наличия дополнительного поглощения в области  $\sim 200$  нм, обусловленного  $n-\sigma^*$ -переходом НЭП атома Р(III) [172, 175]. Сохранение автономной организации бензольного ядра в 2-фенокси-1,3,2-диоксафосфоринанах свидетельствует об ингибировании  $p-\pi$ -сопряжения в них. Дополнительный анализ *n*-бром- и *n*-алкил-замещенных диоксафосфоринанов приводит к выводу о наличии электроноакцепторных свойств O-фосфорилированной группировки [172].

### ж) Реакционная способность

Исследование констант ионизации и реакционной способности пиракатехинфосфитов и других циклических систем, содержащих фрагмент Р—O—Ph, указывает на повышение акцепторных свойств таких группировок по сравнению с аналогичными системами, в которых фенильный радикал заменен на алкильный [176, 177]. Обнаружено принципиальное различие в распределении продуктов нитрования ацетильных и фосфорилированных производных анилина и фенола: в фосфороганических соединениях нитрование идет быстрее в *m*-положение, а не в *o*- и *n*-положения, как в производных анилина и фенола [178]. Авторы работы

[178] считают, что такое различие не может быть объяснено на основе имеющихся представлений об эффектах заместителей. Данные о двойственном поведении атома кислорода в зависимости от природы окружающих его заместителей позволяют объяснить преимущественное получение  $\pi$ -продуктов в реакции нитрования О- и N-fosфорилированных фенолов и анилинов наличием акцепторных свойств атома кислорода в таких системах.

## 2. Теоретическое рассмотрение

Представленные выше экспериментальные данные показывают, что к настоящему времени накоплен довольно обширный материал по пространственному и электронному строению О-фосфорилированных фенолов, их химическому поведению, свидетельствующий о специфическом влиянии фосфорсодержащей группировки на характер взаимодействия между фенильным радикалом и соседним атомом кислорода, с одной стороны, и атомом кислорода и фосфорсодержащей группой, с другой стороны. Полученные данные — приблизительно ортогональная ориентация  $\pi$ -орбиталей бензольного кольца и  $p$ -орбиталей НЭП кислородного атома, изменение направления дипольного момента связи  $C_{sp^2}$ —O(P) по сравнению с анизолом, сохранение автономной организации полос поглощения бензольного ядра в УФ-спектрах, возрастание акцепторных свойств фрагмента P—O—Ph по сравнению с P—O—Alk — показывают, что доминирующими являются не обычные для органических соединений кислорода  $\pi$ -донорные свойства, а  $\sigma$ -акцепторные. Во фрагменте O—C<sub>sp<sup>2</sup></sub>(Ph) ингибирировано  $p$ — $\pi$ -сопряжение, а в группировке P—O(Ag) слабо выражены признаки  $\pi$ -акцепторного взаимодействия. Двойственное поведение атома О обусловлено различием электронного строения заместителей при нем [179].

Теоретическое рассмотрение неэмпирическим методом ССП показывает, что  $\sigma$ -акцепторная способность атома кислорода повышается, если соседний фрагмент обладает низколежащей низшей вакантной молекулярной орбиталью НВМО [179]. Именно такие свойства характерны для связей, образованных атомом фосфора. В соответствии с данными фотоэлектронных спектров, их потенциалы ионизации ниже потенциалов ионизации эфирных связей [15]. Это свидетельствует о повышении энергии  $\sigma$ -занятых молекулярных орбиталей и, вероятно, о соответствующем понижении энергии НВМО.

Различие в силе появления эффекта для соединений Р(III) и Р(IV) также находит объяснение на основании этой концепции. Связи соединений Р(IV) более стабильны, что проявляется в укорочении связей Р<sup>IV</sup>—X по сравнению с Р<sup>III</sup>—X и обнаруживается термохимическими методами (см. [5], с. 87). Как указано выше, дополнительное разрыхление связей в соединениях Р(III) обусловлено  $\alpha$ -эффектом. Разрыхление приводит к понижению энергии  $\sigma$ -орбиталей связей и способствует усилению проявления  $\sigma$ -акцепторных свойств О — атома.

Выше обнаружена зависимость действия эффекта от пространственных характеристик. Для связей Р—O наибольшее разрыхление наблюдается в Т-конформации (гл. II), в которой  $p$ -орбиталь НЭП соседнего атома кислорода близка к T-положению по отношению к связи Р—O и, таким образом, созданы пространственные условия для  $n_O$ — $\sigma^*_{P-O}$ -взаимодействия. На основании такого подхода находит объяснение неравнозначность связей Р—O в циклических арилфосфитах (табл. 4). Взаимодействие охватывает всю группировку O<sub>2</sub>POAg и является настолько эффективным, что способно блокировать  $p$ — $\pi$ -сопряжение между O и Ag.

Дополнительная компенсация может быть связана с  $\pi$ — $\sigma^*$ -взаимодействием, столь характерным для бензилгалогенидов [180—185], метилаллилсиланов [186] и бензилфосфинов [92]. Необходимым условием для такого взаимодействия является взаимно перпендикулярное расположение плоскости бензольного ядра и  $\sigma$ -связи [184, 185]. Оно выполняется, как это следует из рис. 3, и в случае О-фосфорилированных

фенолов. Картина распределения электронной плотности в таких соединениях, как это следует из анализа 2-фенокси-1,3,2-диоксафосфоринанов [30, 172], также не противоречит такому взаимодействию: осуществляется перенос электронной плотности от фенила в сторону атома кислорода.

Таким образом, введение атома фосфора к ароксильному фрагменту в корне изменяет характер орбитальных взаимодействий центрального атома кислорода с соседними фрагментами, один из которых содержит  $\pi$ -электроны (бензольное ядро), а другой является сильным  $\pi$ -акцептором (фосфорсодержащая группа). Ингибирование  $p-p$ - и  $p_{\pi}-d_{\pi}$ -сопряжения, изменение характера распределения электронной плотности и химической реакционной способности соединений указывает на то, что доминирующими в таких системах являются не обычные  $\pi$ -донорные, а  $\sigma$ -акцепторные свойства атома кислорода. Они обусловлены соседством с низколежащей низшей вакантной молекулярной орбиталью фосфорсодержащей группы атомов.

\* \* \*

Систематическое совместное рассмотрение пространственных и электронных характеристик связей Р(III) и Р(IV) выявило исключительную важность многих типов специфических орбитальных взаимодействий с низколежащими вакантными  $\pi^*$ - и  $\sigma^*$ -орбиталями связей фосфора. Ранее полагалось, что такие взаимодействия отсутствуют или играют незначительную роль в органических соединениях. В последнее время положение изменилось. Анализ конформационного поведения ряда органических молекул показал, что эти взаимодействия играют важную роль в формировании пространственной структуры таких молекул [1, 2]. Даже для бутадиена, ставшего классическим примером соединения, в котором доминирует  $\pi-\pi$ -сопряжение, недавно неэмпирическими расчетами выявлено, что энергия сопряжения в планарной форме лишь немногим больше ( $\sim 1,5$  ккал·моль), чем энергия гиперконъюгации в перпендикулярной конформации [187]. В соединениях фосфора акцепторная способность связей намного выше за счет уменьшения энергии  $\pi^*$ - или  $\sigma^*$ -орбиталей. К сожалению, точные количественные характеристики отсутствуют.

Методом CNDO/S оценена энергия  $\pi^*$ -орбиталей фрагмента  $\text{PX}_2$  в окисях винилфосфинов. Она составляет 0,82 эВ для  $\text{X}=\text{F}$ , —0,80 эВ для  $\text{X}=\text{Cl}$ , 2,34 эВ для  $\text{X}=\text{OMe}$ ; при переходе к соответствующему метильному производному энергия резко возрастает до 6,0 эВ [188]. Косвенным подтверждением значительного уменьшения энергии вакантных орбиталей связей по сравнению с органическими соединениями является уменьшение потенциалов ионизации связей фосфора: оно говорит о повышении энергии занятых МО и, по-видимому, о соответствующем понижении энергии НВМО. Повышение акцепторной способности связей Р по сравнению с N не является исключением и характерно для всех элементов III периода. Оно максимально в соединениях Р(III) вследствие дестабилизирующего эффекта отталкивания НЭП смежных гетероатомов. Выше отмечены причины уменьшения акцепторных свойств связей Р(IV) по сравнению с Р(III).

Весь представленный выше материал выявляет глубокую взаимосвязь между эффектами взаимного влияния атомов и пространственным строением фосфорорганических соединений. Природа орбитальных эффектов тесно связана с конформационными характеристиками взаимодействующих орбиталей: эффект  $n-\sigma^*$ -гиперконъюгации является доминирующим при транс-ориентации орбитали НЭП и  $\sigma$ -полярной связи, акцепторные свойства которой максимальны при дестабилизирующем  $n-n$ -отталкивании НЭП смежных гетероатомов, образующих эту связь ( $\alpha$ -эффект);  $\pi-\sigma^*$ -взаимодействие в  $\text{ArPX}_2$  становится определяющим при параллельной ориентации  $\pi$ -орбиталей бензольного ядра и  $\pi_{\text{px}}$ , что способствует реализации биссекторной формы. Такие же структур-

ные ограничения находят проявление и в Р—О—Аг-системах. Из последнего примера видно, что введение атома фосфора в органические соединения вызывает изменения в характере электронных взаимодействий не только в группировках, прилежащих непосредственно к этому атому, но и в соседних фрагментах.

Сопоставление физических свойств соединений с их пространственным строением позволяет по-новому взглянуть на характер орбитальных взаимодействий. Традиционные теоретические представления часто не в состоянии не только предсказать, но и объяснить наблюдаемые изменения различных свойств связей в ФОС. В данном обзоре приведены наглядные доказательства того, что доминирующими часто являются так называемые «неспецифические» электронные взаимодействия. По мнению авторов данного обзора, они могут быть названы неспецифическими только по отношению к органическим соединениям; что же касается ФОС, то здесь они типичны. К примеру, приведенная выше модель дестабилизации  $\sigma$ -связи, находящейся в Т-положении к  $p$ -орбиталям НЭП гетероатома ( $p$ — $\sigma^*$ -взаимодействие) все шире используется для объяснения реакционной способности органических [189] и фосфорорганических соединений [18, 190–192].

В обзоре приведены имеющиеся экспериментальные данные для соединений фосфора. Однако многие из отмеченных выше особенностей наблюдаются и для соединений других элементов III и IV периодов [52–56]. Так, для ароксильных производных S и Si так же, как и для О-фосфорилированных фенолов, обнаружена стабилизация структуры с ортогональной ориентацией  $p$ - и  $\pi$ -орбиталей [155–157], имеются сведения об отсутствии  $p_{\pi}$ — $d_{\pi}$ -сопряжения между атомом Si и O в таких системах [193]. Комплексное исследование соединений различными физическими методами совместно с анализом пространственных характеристик позволит найти окончательное теоретическое обоснование наблюдаемых явлений.

Выше была сделана попытка классифицировать обнаруженные эффекты с точки зрения теории возмущений. Затронутая проблема требует углубленного теоретического описания на более высоком уровне. Есть основания надеяться, что применение неэмпирических методов расчета внесет важный вклад в разъяснение особенностей внутримолекулярных электронных взаимодействий в ФОС. Кроме того, пока еще проведено мало строгих экспериментальных исследований с целью установления природы, механизма и стереонаправленности эффектов взаимного влияния атомов в соединениях фосфора (прежде всего это касается данных фотоэлектронной и рентгеновской спектроскопии).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Epotis N. D., Cherry W. R., Shaik K. S., Yates R. L., Bernardi F. Topics on Current Chemistry. Berlin — Hidelberg — New York: Springer-Verlag, 1977.
2. Эпотис Н. Структурная теория органической химии. М.: Мир, 1981.
3. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973.
4. Лошадкин Н. А. В сб.: О'Брайан Р. Токсичные эфиры кислот фосфора. М.: Мир, 1964, с. 457.
5. Хадсон Р. Структура и механизм реакции фосфорорганических соединений. М.: Мир, 1967.
6. Бовчар Д. А., Гамбарян Н. П., Эпштейн Л. М. Успехи химии, 1976, т. 45, с. 1316.
7. Мастрюкова Т. А. В сб.: Химия и применение фосфорорганических соединений. М.: Наука, 1972, с. 76.
8. Кабачник М. И. Там же, 1974, с. 257.
9. Истомин Б. И., Баранский В. А. Успехи химии, 1982, т. 51, с. 394.
10. Аршинова В. П. В сб.: Структура и реакционная способность органических соединений./Под ред. Б. А. Арбузова. М.: Наука, 1978. с. 66.
11. Gallagher M. Y. In: Armarego W. L. F. Stereochemistry of Heterocyclic Compounds. New York — Sydney — Toronto: J Wiley 1977, Part 2, p. 339.
12. Quin L. D. The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus, New York: Wiley Inters 1981.
13. Bock H. Pure Appl. Chem., 1975, v. 44, p. 343.
14. Cowley A. H. Phosphorus and Sulfur, 1976, v. 2, p. 283.
15. Зверев В. В., Китаев Ю. П. Успехи химии, 1977, т. 46, с. 1515.
16. Аршинова Р. П. Там же, 1977, т. 46, с. 1544.

17. Ишмаева Э. А., Там же, 1978, т. 47, с. 1678.
18. Черкасов Р. А., Овчинников В. В., Пудовик М. А., Пудовик А. Н. Там же, 1982, т. 51, с. 1305.
19. Maryanoff B. E., Hutchins R. O., Maryanoff C. A. *Top. Stereochem.* 1979, v. 11, p. 187.
20. Нифантьев Э. Е., Завалишина А. И. Успехи химии, 1982, т. 52, с. 1601.
21. Bentruide W. G., Tan H. W. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, v. 94, p. 8222.
22. Mosbo J. A., Verkade J. G. *Ibid.*, 1972, v. 94, p. 8224; 1973, v. 95, p. 4659.
23. Bentruide W. G., Tan H. W. *Ibid.*, 1973, v. 95, p. 4666.
24. Stec W. J., Okruszek A., Michalski J., *Bull. Acad. Polon. Soc. Ser. Chim.*, 1973, v. 21, p. 445.
25. Нифантьев Э. Е., Насоновский И. С., Крючков А. А. *Ж. общ. химии*, 1973, т. 43, с. 71.
26. Cogne A., Guimaraes A., Martin J., Martin R., Robert J. B., Stec M. J. *Org. Magn. Res.*, 1974, v. 6, p. 629.
27. Арбузов Б. А., Аришинова Р. П., Мукменев Э. Т., Ибрагимова С. Д., Губайдуллин Р. Н. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1974, с. 2485.
28. Arbuзов B. A., Vulfsen S. G., Arshinova R. P. *Phosphorus*, 1974, v. 4, p. 221.
29. Арбузов Б. А., Аришинова Р. П., Вульфсон С. Г., Мукменев Э. Т. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1973, с. 2426.
30. Арбузов Б. А., Аришинова Р. П., Сорокина Т. Д., Ремизов Н. Б., Королева Г. Е. Там же, 1977, с. 2006.
31. Аришинова Р. П., Губайдуллин Р. Н., Ибрагимова С. Д. и Мукменев Э. Т. Там же, 1979, с. 1518.
32. Нуреддинов И. А., Нуреддинова О. Н., Осокин Д. Я. Там же, 1978, с. 950.
33. Семин Г. К., Бабушкина Т. А., Якобсон Г. Г. Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии. Л.: Химия, 1972, т. 77, с. 98.
34. Бельский В. Е., Наумов В. А., Нуреддинов И. А. Докл. АН СССР, 1974, т. 215, с. 355.
35. Schultz G. Y., Hargittai I., Martin J., Robert J. B. *Tetrahedron*, 1974, v. 30, p. 2365.
36. Аришинова Р. П., Губайдуллин Р. Н., Мукменев Э. Т. *Ж. общ. химии*, 1979, т. 49, с. 2661.
37. Arbuзов B. A., Arshinova R. P., White D. W., Verkade J. G. *Phosphorus and Sulfur*, 1981, v. 10, p. 27.
38. Аришинова Р. Н., Кадыров Р. А., Робер Ж. Б., Мартен Ж. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 829.
39. Наумов В. А., Зарипов В. М. *Ж. структ. химии*, 1972, т. 13, с. 768.
40. Carpenter L. E. II, Jacobson R. A., Verkade J. G. *Phosphorus and Sulfur*, 1979, v. 6, p. 475.
41. Наумов В. А., Пудовик М. А. Докл. АН СССР, 1972, т. 203, с. 590.
42. Наумов В. А., Беззубов В. М., Пудовик М. А. *Ж. структ. химии*, 1975, т. 16, с. 3.
43. Наумов В. А., Гуляева Н. А., Пудовик М. А. Докл. АН СССР, 1972, т. 203, с. 590.
44. Вилков Л. В., Хайкин Л. С., Евдокимов В. В. *Ж. структ. химии*, 1972, т. 13, с. 7.
45. Вилков Л. В., Хайкин Л. С. Докл. АН СССР, 1966, т. 168, с. 810.
46. Zaripov N. M., Naumov V. A., Tuzrova L. L. *Phosphorus*, 1974, v. 4, p. 179.
47. Mathis F. *Phosphorus and Sulfur*, 1976, v. 1, p. 109.
48. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1972, с. 500.
49. Оллок Г. Фосфоразотистые соединения. М.: Мир, 1976, с. 112.
50. Зверев В. В., Виллем Я. Я., Аришинова Р. П. Докл. АН СССР, 1981, т. 256, с. 1412.
51. Аришинова Р. П., Зверев В. В., Виллем Я. Я., Виллем Н. В. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, с. 1757.
52. Егорочкин А. Н., Хоршев С. Я. Успехи химии, 1980, т. 49, с. 1687.
53. Фешин В. П., Романенко Л. С., Воронков М. Т. Там же, 1981, т. 50, с. 460.
54. Гамаюрова В. С. Там же, 1981, т. 50, с. 1601.
55. Ласкорин Б. Н., Якин В. В., Любосветова Н. А. Там же, 1981, т. 50, с. 860.
56. Kwart H., King K. *d-Orbitals in the Chemistry of Silicon, Phosphorus and Sulfur*. Berlin: Springer, 1977.
57. Греков А. П., Веселов В. Я. Успехи химии 1978, т. 47, с. 1200.
58. Heaton M. M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, v. 100, p. 2004.
59. Аришинова Р. П. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, с. 1007.
60. Anomeric Effect. Origin and Consequences. Amer. Chem. Soc. Symposium Ser. 1979, № 87.
61. Lucken E. A. C. *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 2954.
62. Weck-Ardalan Z. D., Weber J. J. *Mol. Struct.*, 1976, v. 32, p. 101.
63. Williams J. F. A. *Tetrahedron*, 1962, v. 18, p. 1477.
64. Вульфсон С. Г. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Ростов-на-Дону, 1978.
65. Верещагин А. Н., Салихова А. М., Зверев В. В., Сайткулова Ф. Г., Виллем Я. Я. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 997.
66. Sweigart D. A., Turner D. W. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, v. 94, p. 5599.
67. Вовна В. И., Виллев Ф. И. В сб.: Успехи фотоники. Л.: ЛГУ, 1975, с. 3.
68. Bernardi F., Mangini A., Epriots N. D., Larson J. R., Shaik S. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1977, v. 99, p. 7465.
69. Воронков М. Г., Фешин В. П., Никольская А. Н., Никитин П. А., Леванова Е. П., Берестников Н. И., Волков А. И. Докл. АН СССР, 1973, т. 212, с. 618.
70. Lemieux R. U., Koto S. Amer. Chem. Soc. Symposium Ser., 1979, № 87, p. 17.
71. Stec W. J., Okruszek A. J. *Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1975, p. 1825.

72. Bartczak T. J., Ohristensen A., Kinias R., Stec W. *J. Tetrahedron Letters*, 1975, p. 3243.  
 73. Нифантьев Э. Е., Борисенко А. А. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 482.  
 74. Ишмаева Э. А., Офицеров Е. Н., Фасхутдинова Т. А., Зябликова Т. А., Ивантаева Л. П., Коновалова И. В., Пудовик А. Н. Там же, 1979, т. 50, с. 30.  
 75. Barby D., Couturier D., Ricart G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1982, p. 249.  
 76. Янчук Н. И. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, с. 2347.  
 77. Эпштейн Л. М., Жданова А. Н., Долгопля Н. С., Бочвар Д. А., Гамбарян Н. П., Казицина Л. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2487.  
 78. Paxton K., Hamor T. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1978, p. 647.  
 79. Arbuzov B. A., Anopitova I. V., Vulson S. G., Yuldasheva L. K., Chadaeva N. A., Vereshchagin A. N. *Phosphorus*, 1974, v. 5, p. 17.  
 80. Анонимова И. В., Чадаева Н. А., Юлдашева Л. К., Вульфсон С. Г., Верещагин А. Н., Арбузов Б. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 2707.  
 81. Анонимова И. В., Юлдашева Л. К., Верещагин А. Н., Арбузов Б. А. Там же, 1975, с. 1757.  
 82. Наумов В. А., Зарипов Н. М., Гуляева Н. А. Ж. структ. химии, 1972, т. 13, с. 917.  
 83. Аришнова Р. П., Вульфсон С. Г. Там же, 1979, т. 20, с. 862.  
 84. Purt A. W., Rankin D., Stelzer O. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, p. 1752.  
 85. Раевский О. А., Верещагин А. Н., Донская Ю. А., Малахова И. Г., Сухоруков Ю. И., Цветков Е. Н., Кабачник М. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 2243.  
 86. Amster R. L., Colthup N. B. *Spectrochim. Acta*, 1963, v. 19, p. 1849.  
 87. Seymour S. J., Jonas J. J. *Magneti. Reson.*, 1972, v. 8, p. 376.  
 88. Seymour S. J., Jonas J. J. *Chem. Phys.*, 1971, v. 54, p. 487.  
 89. Parr W. J. E. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 1978, p. 933.  
 90. Mosbo J. A., Atkins R. K., Bock P. L., Storhoff B. N. *Phosphorus and Sulfur*, 1981, v. 11, p. 11.  
 91. Schäfer W., Schweig A., Markl G., Heuptmann H., Mathey F. *Angew. Chem.*, 1973, v. 85, p. 140.  
 92. Schmidt H., Schweig A., Mathey F., Müller G. *Tetrahedron*, 1975, v. 31, p. 1287.  
 93. Cabelli D. E., Cowley A. H., Dewar M. J. S. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, v. 103, p. 3286.  
 94. Панов А. М., Ратовский Г. В., Кудяков Н. М., Воронков М. Г. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, с. 2631.  
 95. Ратовский Г. В., Панов А. М., Сухоруков Ю. И., Якутина О. А., Цветков Е. Н. Там же, 1978, т. 49, с. 548.  
 96. Ратовский Г. В., Панов А. М., Якутина О. А., Сухоруков Ю. И., Цветков Е. Н. Там же, 1979, т. 48, с. 1520.  
 97. Jones I. W., Tebby J. C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1979, p. 501.  
 98. Степанов Б. И., Боканов А. И., Королев Б. А. Теор. экспер. химия, 1968, т. 4, с. 354.  
 99. Шагидуллин Р. Р., Горчакова Л. А., Ямбушев Ф. Д., Чернова А. В., Халитов Г. Г., Кокорев Г. И., Никифоров М. Д. Деп. ВИНИТИ № 3410-81, Деп. 1981.  
 100. Шагидуллин Р. Р., Чернова А. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 183.  
 101. Арбузов Б. А., Аришнова Р. П., Виноградова В. С. Ж. общ. химии, 1982, т. 52, с. 2428.  
 102. Ишмаева Э. А., Пацановский И. И., Зябликова Т. А., Стрелкова Е. Н., Романова И. П. Там же, 1982, т. 52, с. 2249.  
 103. Стрелкова Е. Н., Пацановский И. И., Ишмаева Э. И., Кудяков Н. М., Воронков М. Г., Пудовик А. Н. Там же, 1982, т. 52, с. 1688.  
 104. Кадыров Р. А., Аришнова Р. П., Арбузов Б. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 594.  
 105. Rodner G. N., Gaul M. *J. Organometal. Chem.*, 1965, v. 101, p. 63.  
 106. Глухих В. И., Дмитриев В. И. Деп. в ОНИЙТЭХИМ, № 16319/78, Черкассы, 1981.  
 107. Глухих В. И., Воронков М. Г. Докл. АН СССР, 1979, т. 248, с. 142.  
 108. Schäfer W., Schweig A. *Angew. Chem.*, 1972, B. 84, S. 898.  
 109. Betteridge D., Thompson M., Baker A. D., Temp N. R. *Analyst. Chem.*, 1981, v. 103, p. 3290.  
 110. Debies T. B., Rabalais J. W. *Inorgan. Chem.*, 1974, v. 13, p. 308.  
 111. Cabelli D. E., Cowley A. H., Dewar M. J. S. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, v. 103, p. 3290.  
 112. Цветков Е. Н., Кабачник М. И. Успехи химии, 1971, т. 40, с. 177.  
 113. Боканов А. И. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1978, с. 111.  
 114. Эпштейн Л. М., Жданова А. Н., Казицина Л. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 1981.  
 115. Тупицын И. Ф. Ж. общ. химии, 1982, с. 986.  
 116. Vincent E., Verdonck L., van der Kelen G. P. *Spectrochim. Acta*, 1980, v. 36A, p. 699.  
 117. Халитов Ф. Г., Верещагин А. Н. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, с. 79.  
 118. Зверев В. В., Ермолаева Л. В. В сб.: V Всесоюз. симп. по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. Тезисы докл. Алма-Ата: Наука (Казахской ССР), 1980, с. 69.  
 119. Халитов Ф. Г., Верещагин А. Н., Горчакова Л. А., Ямбушев Ф. Д. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 462.  
 120. Coustures Y., Labarre M. C., Bruniquel M. F. *Bull. soc. chim. France*, 1983, p. 926.  
 121. Аришнова Р. П. Ж. общ. химии, 1982, т. 52, с. 30.  
 122. Егоров Ю. П., Католиченко В. И., Боровиков Ю. Я., Фещенко Н. Г., Семенин В. Я. Теор. эксперим. химия, 1972, т. 8, с. 861.

123. Матросов Е. И., Петов Г. М., Кабачник М. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 2288.
124. Шагидуллин Р. Р., Вандюкова И. И., Нурутдинов И. А. Там же, 1978, с. 1407.
125. Арбузов Б. А., Аришнова Р. П. Докл. АН СССР, 1976, т. 227, с. 1361.
126. Verkade J. G. Phosphorus and Sulfur 1976, v. 2, p. 251.
127. Gramstad T., Tjesset K. Acta Chem. Scand., 1977, v. 831, p. 345.
128. Пацановский И. И., Ишмаева Э. А., Логунов А. П., Босяков Ю. Г., Бутин Б. М., Шмикин С. К., Пудовик А. Н. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 527.
129. Ишмаева Э. А., Пацановский И. И., Нурутдинов И. А., Пудовик А. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2160.
130. Ebel S., tom Dieck H. J. Chem. Soc., Dalton. Trans., 1976, p. 1757, p. 1762.
131. Верещагин А. Н., Аришнова Р. П., Вульфсон С. Г., Черкасов Р. А., Овчинников В. В. Химия гетероциклических соединений, 1971, с. 1464.
132. Аришнова Р. П., Катаев В. Е., Арбузов Б. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 835.
133. Аришнова Р. П., Губайдуллин Р. Н. Там же, 1977, с. 1076.
134. Арбузов Б. А., Аришнова Р. П., Набиуллин В. Н., Ильясов А. В., Губайдуллин Р. Н., Сорокина Т. Д. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 796.
135. Арбузов Б. А., Аришнова Р. П., Зороастрова В. М. Докл. АН СССР, 1971, т. 199, с. 1061.
136. Аришнова Р. П., Сорокина Т. Д., Ремизов А. Б., Королева Г. Е., Арбузов Б. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2242.
137. Faegri K., Gramstad T., Tjesset K. J. Mol. Struct., 1976, v. 32, p. 37.
138. Раевский О. А., Верещагин А. Н., Донская Ю. А., Абульханов А. Г., Левин Я. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 2013.
139. Арбузов Б. А., Аришнова Р. П., Мареев Ю. М., Шакиров И. Х., Виноградова В. С. Там же, 1974, с. 665.
140. Чмутова Г. А. В сб.: Строение и реакционная способность органических соединений. М.: Наука, 1978, с. 227.
141. Бредихин А. А., Костин В. П., Вульфсон С. Г., Верещагин А. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 575.
142. Калабин Г. А., Бжезовский В. М., Кушнарев Д. Ф., Трофимов Б. А., Чмутова Г. А., Топчий В. А., Линович Т. В. Там же, 1980, с. 1002.
143. Трофимов Б. А., Недоля Н. А., Лебедева Н. Д., Рядненко В. Л., Масалитинова Т. Н., Добычин С. Л., Зачеславская Р. Х., Петров Г. Н. Там же, 1981, с. 751.
144. Бредихин А. А., Вульфсон С. Г., Верещагин А. Н. Там же, 1981, с. 2712.
145. Dhami D. S., Stothers J. B. Canad. J. Chem. 1966, v. 44, p. 2855.
146. Baddeley G., Smith N. H. P., Vickers M. A. J. Chem. Soc., 1956, p. 2455.
147. Бжезовский В. М., Калабин Г. А., Алиев И. А., Трофимов Б. А., Шахгельдиев М. А., Кулиев А. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 1999.
148. Зачеславская Р. Х., Раппопорт Л. Я., Петров Г. Н., Трофимов Б. А. Там же, 1980, с. 1271.
149. Engelhardt U. Acta Crystallogr., 1979, v. B35, p. 3116.
150. Grand A., Robert J. B. Ibid., 1975, v. B31, p. 2502.
151. Калинин В. Р., Друян-Полещук Л. М., Ручкина Н. Г., Миллиареси Е. Е., Нифантьев Э. Е., Илюхин В. В., Белов Н. В. Докл. АН СССР, 1981, т. 258, с. 1366.
152. Литвинов И. А., Стручков Ю. Т., Арбузов А. Б., Аришнова Р. П., Оводова О. В. Ж. структ. химии, в печати.
153. Арбузов Б. А., Аришнова Р. П., Кадыров Р. А., Гурарий Л. И., Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2026.
154. Hansen J., Jacobsen J. P. Org. Magn. Res., 1981, v. 15, p. 29.
155. Glidewell C., Rankin D. W. H., Robiette A. G., Sheldrick G. M., Beagley B., Freeman J. M. Trans. Faraday Soc., 1969, v. 65, p. 2621.
156. Пентин Ю. А., Христенко Л. В. В сб.: Спектры и строение молекул. М., 1980, с. 64.
157. Бутенко Г. Г., Верещагин А. Н., Ремизов А. Б., Нуруллина Р. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 1763.
158. Ilczyszyn M., Latajak Z., Ratajczak H. Org. Magn. Res., 1980, v. 13, p. 132.
159. Аришнова Р. П., Вульфсон С. Г., Ибрагимова С. Д., Мукменев Э. Г., Арбузов Б. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 1241.
160. Seip H. M., Seip R. Acta Chem. Scand., 1973, v. 27, p. 4024.
161. Wieczorek M. E., Bokii N. G., Struchkov Y. T. Roczn. chem., 1975, v. 49, p. 1737.
162. Lister D. G., Palmieri P., Zauli C. J. Mol. Struct., 1976, v. 35, p. 299.
163. Geise H. J. Rec. trav. chim., 1967, v. 86, p. 362.
164. Karolak-Wojciechowska, Wieczorek M., Zwierzak A., Zawadski S. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1979, p. 146.
165. Galdecki Z., Glowka M. L. Acta Crystallogr., 1978, v. B34, p. 160.
166. Nuffel P. van, Lenstra A. T. H., Geise H. J. Gull. Soc. chim. Belge, 1982, v. 91, p. 43.
167. Lapp R. L., Jacobson R. A. Cryst. Struct. Commun., 1980, v. 9, p. 65.
168. Зверев В. В., Вилесов Ф. И., Вовна В. И., Лопатин С. Н., Китаев Ю. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 1051.
169. Laatikainen R. Org. Magn. Res., 1980, v. 14, p. 366.
170. Llabres G., Baiwir M., Christiaenes L., Piette J. L. Canad. J. Chem., 1979, v. 57, p. 2967.
171. Modro T. A. Phosphorus and Sulfur, 1979, v. 5, p. 331.
172. Арбузов Б. А., Аришнова Р. П., Виноградова В. С., Чернов П. П. Ж. общ. химии, 1982, т. 52, с. 2176.

173. Buchanan G. W., Morin F. G. Org. Magn. Res., 1980, v. 14, p. 517.
174. Чмутова Г. А., Втюрина Н. Н. Ж. орг. химии, 1976, т. 12, с. 1762.
175. Halmann M. J. Chem. Soc., 1963, p. 2853.
176. Разумова Н. А., Багров Ф. В., Петров А. А. Ж. общ. химии, 1969, т. 39, с. 2368.
177. Овчинников В. В., Черкасова О. А., Яркова Э. Г., Мукменева Н. А., Пудовик А. Н., Черкасов Р. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 689.
178. Modro T. A., Maron A., Pioch J. Phosphorus and Sulfur, 1979, v. 7, p. 271.
179. Bernardi F., Mangini A., Epiotis W. D., Larson J. R., Shaik S. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 7465.
180. Арбузов Б. А., Хаматуллина И. М., Вульфсон С. Г., Камалютдинова А. М., Верещагин А. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 2463.
181. Арбузов Б. А., Вульфсон С. Г., Хаматуллина И. М. Там же, 1977, с. 601.
182. Арбузов Б. А., Вульфсон С. Г., Хаматуллина И. М., Верещагин А. Н. Там же, 1977, с. 1332.
183. Арбузов Б. А., Хаматуллина И. М., Вульфсон С. Г., Ильязова Н. Р., Верещагин А. Н. Там же, 1978, с. 354.
184. Schaefer T., Niemczura W. P., Sebastian R., Kruczynski L. Y., Danchura W. Canad. J. Chem., 1980, v. 58, p. 1178.
185. Adcock W., Abey Wickrema A. N. Austral. J. Chem., 1980, v. 33, p. 181.
186. Delmulle L., Van Der Kelen G. P. J. Mol. Struct., 1980, v. 66, p. 315.
187. Daudey J. D., Trinquier G., Barthelat J. C., Malrieu J. P. Tetrahedron, 1980, v. 36, p. 3399.
188. Ермолаева Л. В. Дис. на соискание уч. степ. канд. хим. наук: Казанский гос. ун-т, 1983.
189. Deslongchamps S. Tetrahedron, 1975, v. 31, p. 2463.
190. Gorenstein D. G., Luxon B. A., Findlay J. B., Momii R. J. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 4170.
191. Gorenstein D. G., Luxon B. A., Findlay J. B. Ibid., 1979, v. 101, p. 5869.
192. Gorenstein D. G., Luxon B. A., Goldfield E. M. Ibid., 1980, v. 102, p. 1757.
193. Watanabe H., Akaba R., Irezumi I., Nagai Y. Bull. Chem. Soc. Japan, 1980, v. 53, p. 2981.

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