

УДК 547.241

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА

Б. Е. Иванов и В. Ф. Желтухин

В обзоре рассмотрены наиболее важные особенности производных трехвалентного фосфора, определяющие химические свойства последних. Это — бифильность атома фосфора, обусловленная наличием свободной пары электронов и незаполненных *d*-орбиталей; амбидентные свойства производных трехвалентного фосфора, определяемые специфическим вкладом как нуклеофильных элементов (O, N, S), так и элементов, имеющих вакантные *d*-орбитали (Si, Sn), которые непосредственно связаны с атомом фосфора. Выявлены некоторые границы и особенности этого вклада и обсужден механизм таких реакций.

В последней части рассмотрена специфичность поведения соединений трехвалентного фосфора, содержащих связь фосфор — галогид. Обсуждена существенная роль *d*-орбиталей атома фосфора в его химической реакционной способности.

Библиография — 196 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	773
II. Понятие «бифильность» для производных трехвалентного фосфора	774
III. Амбидентные свойства производных трехвалентного фосфора (двойственная реакционная способность)	778
IV. Реакции замещения и особенности систем со связью фосфор — галогид в ряду производных трехвалентного фосфора	793

1. ВВЕДЕНИЕ

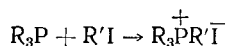
Значительные успехи в практическом использовании органических производных фосфора и важная роль соединений фосфора в жизненных процессах являются основой большого интереса к химии этих соединений. За последние 15—20 лет препаративная химия фосфорорганических соединений получила значительное развитие, был накоплен огромный экспериментальный материал, который систематизирован и обобщен во многих обзорных статьях и монографиях. Вместе с тем развивались исследования и теоретического характера. Однако теоретический подход к вопросам механизма реакций и реакционной способности фосфорорганических соединений, особенно для производных трехвалентного фосфора, оказался более трудным, а результаты менее значительными по сравнению с таковыми для объектов классической органической химии.

Настоящий обзор посвящен рассмотрению химических свойств производных трехвалентного фосфора. В обзоре не дается исчерпывающая сводка работ по определенным типам реакций, а делается попытка установить некоторые закономерности, которые определяют химическое поведение производных трехвалентного фосфора в реакциях. Хадсон, Кирби и другие авторы в своих монографиях или обзорах отчасти касались некоторых из этих проблем. Другие вопросы с достаточной определенностью выявились лишь в самое последнее время.

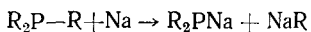
II. ПОНЯТИЕ БИФИЛЬНОСТИ ДЛЯ ПРОИЗВОДНЫХ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА

Для соединений трехвалентного фосфора характерна высокая реакционная способность и возможность вступать в самые разнообразные реакции. При этом атом фосфора может быть либо нуклеофильным, либо электрофильным центром. Есть ряд и таких реакций, в которых нуклеофильные и электрофильные свойства фосфора реализуются одновременно.

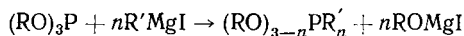
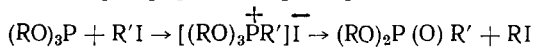
Так, хорошо известны нуклеофильные свойства фосфинов ^{1, 2}:



но в то же время последние при действии сильных нуклеофилов способны и к реакциям замещения ³



Двойственное реагирование характерно и для многих других соединений трехвалентного фосфора. Например ^{4, 5}:

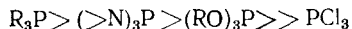


Способность соединений трехвалентного фосфора выступать как в качестве донора электронов, так и проявлять акцепторные свойства нашла свое выражение и при образовании комплексных соединений.

Кирби ⁶ пришел к выводу, что третичные фосфины могут выступать при комплексообразовании с катионами металлов как доноры электронов (за счет свободной пары атома фосфора), образуя при этом комплексы, аналогичные комплексам последних с аминами. Устойчивость комплексов фосфинов ниже, чем соответствующих комплексов аминов.

Однако с такими катионами, как Ag^+ и Pt^{2+} и некоторыми другими комплексообразование происходит за счет взаимодействия их d -электронов с вакантными d -орбиталями атома фосфора. Это подтверждается тем ⁷, что введение сильных электроноакцепторных групп в молекулу фосфина, например CF_3 , приводит к увеличению устойчивости комплекса с Pt^{2+} , а также тем, что в комплексе $Ni(PCI_3)_4$ трихлорид фосфора может быть вытеснен трехбромистым или трехфтористым фосфором, но не трифенилфосфином ⁸.

На примере устойчивости образующихся комплексов отчетливо выявляется зависимость донорной или акцепторной способности соединений трехвалентного фосфора от заместителей у фосфора. Так, устойчивость комплексов соединений трехвалентного фосфора с боранами — веществами с резко выраженными акцепторными свойствами — увеличивается в ряду ⁹



Введение электроноакцепторных заместителей, например галогенов, резко понижает электронную плотность на атоме фосфора, соответственно с этим увеличивается способность таких соединений выступать в качестве акцепторов. Галогениды трехвалентного фосфора образуют комплексы с такими донорами электронов, как амины ^{10, 11}, фосфины ¹², арсины ¹³.

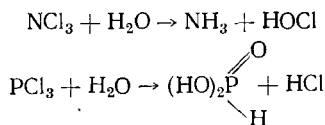
Фосфорные лиганды по устойчивости образуемых ими комплексов располагаются в следующий ряд ¹⁴:



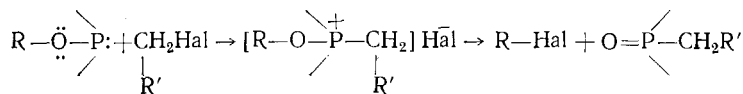
Как видно из приведенных двух типов комплексных соединений трехвалентного фосфора, их устойчивость имеет обратный порядок от характера заместителя.

Примеров реакций, где соединения трехвалентного фосфора в зависимости от природы заместителя или второго реагента могут быть или нуклеофильными, или электрофильными реагентами, много. Такая двойственность является одной из специфических особенностей атома трехвалентного фосфора. Она объясняется сочетанием двух факторов: наличием у атома фосфора как свободной пары электронов, так и вакантных *d*-орбиталей. Для атома фосфора характерно и то, что для участия *d*-орбиталей атома фосфора в образовании новых связей необходимо иметь на атоме фосфора значительный положительный заряд, под влиянием которого уровни *d*-орбиталей снижаются, и их участие в образовании новых связей становится энергетически выгодным¹⁵. При этом, по-видимому, не имеет существенного значения происхождение положительного заряда на атоме фосфора. Он может быть индуцирован электроноакцепторными заместителями в исходном соединении трехвалентного фосфора или возникнуть в результате атаки на атом фосфора электрофильного реагента.

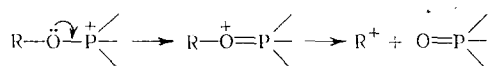
Наличие вакантных *d*-орбиталей определяет способность соединений трехвалентного фосфора выступать в качестве акцепторов электронов. Специфичность такого участия *d*-орбиталей атома фосфора наглядно иллюстрируется таким примером, как реакция гидролиза галогидпроизводных азота и фосфора¹⁶:



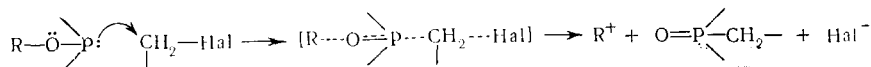
В 1962 г. Сыркин¹⁷ сформулировал следующее положение: «Все внешние электроны и все внешние орбиты принимают участие в совместном общем снижении энергии образующейся молекулы». Применение этого принципа к рассмотрению реакционной способности соединений трехвалентного фосфора позволяет объяснить ряд существенных особенностей их поведения во многих реакциях. Действительно, основой всех реакций производных трехвалентного фосфора, протекающих с увеличением валентности, является участие и свободной пары электронов, и вакантных *d*-орбиталей. Одним из наиболее изученных примеров такой реакции является перегруппировка Арбузова:



В рамках электронной теории эта реакция может быть описана так: процесс начинается с нуклеофильной атаки свободной пары электронов атома фосфора на электрофильный атом углерода по механизму бимолекулярного замещения S_N2 ; в возникающем при этом квазифосфониевом катионе положительный заряд на атоме фосфора делает доступным для взаимодействия его *d*-орбитали. Это увеличивает степень взаимодействия *p*-электронов атома кислорода с *d*-орбиталями атома фосфора и приводит к образованию новой π -связи. Вероятно, этот процесс может проходить через стадию образования оксониевого катиона с последующим отщеплением карбокатиона:

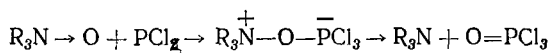


Анализ обширного экспериментального материала показывает, что распад промежуточной квазифосфониевой соли, вероятно, протекает по мономолекулярному механизму¹⁸⁻²¹. Более того, в зависимости от окружения атома фосфора процессы нуклеофильной подачи свободной пары электронов атома фосфора и взаимодействия *p*-электронов атома кислорода с *d*-орбиталями в ходе арбузовской перегруппировки могут быть либо разделены во времени, либо проходить синхронно:

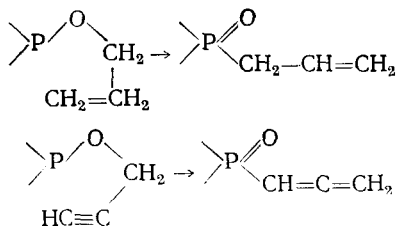


Теоретическое рассмотрение возможности участия *d*-орбиталей фосфора в образовании дополнительных связей показало, что образование достаточно устойчивых связей с участием *d*-орбиталей возможно только при наличии на атоме фосфора пониженной электронной плотности¹⁵. Это и определяет возможность существования двух направлений реакций, приводящих к повышению валентности трехвалентного фосфора.

В соединениях, где заместители способствуют повышению электронной плотности на атоме фосфора, определяющим или лимитирующим процессом является нуклеофильная атака свободной пары электронов на электрофильный центр второго реагента. При подаче свободной пары электронов происходит синхронное понижение электронной плотности на атоме фосфора и создаются условия для образования за счет *d*-орбиталей дополнительных σ - и π -связей, как это было показано выше на примере перегруппировки Арбузова. С этим хорошо согласуются данные по окислению производных трехвалентного фосфора кислородом, перекисями и надкислотами²², а также по взаимодействию их с серой²³. Для тех производных, в которых трехвалентный атом фосфора имеет пониженную электронную плотность, лимитирующим процессом становится взаимодействие реакционного центра с повышенной электронной плотностью с вакантными *d*-орбиталями фосфора. Примером такого взаимодействия является реакция треххлористого фосфора с *N*-окисями аминов² и окисями сульфидов²⁵. Процесс в этом случае начинается нуклеофильной атакой кислорода на вакантные *d*-орбитали атома фосфора:

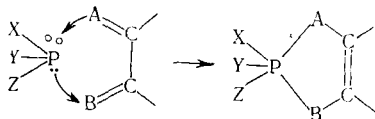


В этом аспекте интересна также внутримолекулярная перегруппировка аллиловых и пропаргиловых эфиров кислот трехвалентного фосфора, подробно изученная Пудовиком с сотр.²⁶. Авторы предполагают, что процесс начинается атакой свободной пары электронов атома фосфора на ненасыщенный центр. Однако в этом случае возможно первичное взаимодействие π -электронов олефина с вакантными *d*-орбиталями атома фосфора:



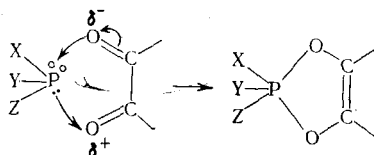
В этом случае также за счет синхронного циклического перехода электронов происходит перегруппировка фосфита в фосфонат. Представление об одновременном использовании свободной пары электронов и вакантных d -орбиталей позволяет объяснить и возможность участия различных производных кислот трехвалентного фосфора в реакциях с diketонами, α , β -непредельными карбонильными соединениями и диеновыми углеводородами:

δ - d -орбитали



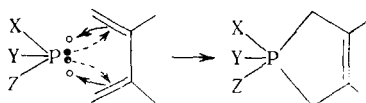
В зависимости от величины электронной плотности у атома фосфора в этой реакции определяющим (лимитирующим) реакционным актом может быть либо переход свободной электронной пары атома фосфора на электрофильный центр, либо, наоборот, нуклеофильное взаимодействие сопряженной системы с d -орбиталями атома фосфора²⁷.

В реакциях α , β -дикарбонильных соединений с эфирами, эфироидами и амидами кислот трехвалентного фосфора, нуклеофильные свойства которых четко выявлены в целом ряде взаимодействий, лимитирующим процессом, вероятнее всего, является нуклеофильная атака свободной пары электронов фосфора на электрофильный центр сопряженной системы, и, наоборот



где $X, Y, Z = OR, NR_2$ электрофильный характер фосфора в различных хлорангидридах кислот трехвалентного фосфора позволяет предположить, что в этом случае определяющим процессом будет взаимодействие вакантных d -орбиталей атома фосфора с π -электронами сопряженной системы.

Работами Б. А. Арбузова с сотр., а также Петрова и Разумовой показано, что при взаимодействии диенов с соединениями трехвалентного фосфора реакционная способность первых увеличивается в следующем ряду: диметилбутadiен > изопрен > дивинил > пиперилен²⁸⁻³³. Легкость взаимодействия производных кислот трехвалентного фосфора типа RPX_2 и R_2PX с диеновыми системами возрастает в ряду, где $R = NCS > Cl > SR > F > OR > NR_2$ ^{34, 35}. Все это с достаточно большой убедительностью свидетельствует о том, что в этих случаях лимитирующим является взаимодействие π -электронов диеновой системы с вакантными d -орбиталями атома фосфора с последующим вовлечением свободной пары электронов в процессе образования пентавалентного аддукта:



Поэтому все факторы, способствующие повышению электронодонорности сопряженного диена и понижающие электронную плотность на атоме фосфора, способствуют повышению скорости этих процессов.

Гетеросопряженные системы, легко поляризующиеся или уже имеющие и нуклеофильный и электрофильный центры, способны с достаточно большими скоростями взаимодействовать с любыми производными кислот трехвалентного фосфора. В зависимости от характера заместителей у атома фосфора лимитирующим процессом может быть взаимодействие свободной пары электронов с электрофильным центром или π -электронов гетеросопряженной системы с вакантными d -орбиталями^{36, 37}. Вполне логично предположить, что при взаимодействии в системе: (X, Y, Z)P: + A=C—C—B образование связей P—A и P—B происходит

синхронно (по крайней мере, для *цис*-формы сопряженной системы), так как любой из начавшихся переходов индуцирует следующий. Говоря о «синхронности» мы имеем в виду то, что структуры $\begin{array}{c} \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{A} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{B} \end{array}$ и

$\begin{array}{c} \text{A} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{B} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \end{array}$ не реализуются как кинетически независимые или им

не соответствует минимум на энергетической диаграмме реакции. Естественно, что такая трактовка не во всех случаях может быть верной. Так, известно³⁸, что при взаимодействии триамидофосфита с бензилом биполярная форма достаточно стабильна и, конечно, не исключено, что в определенных случаях она может существовать и как кинетически независимая структура, тем более, что вклад *транс*-формы сопряженных систем в образование пентаковалентных аддуктов до сих пор точно не установлен. Однако всегда следует различать кака из связей P—A или P—B образуется быстрее, т. е. начинается ли процесс нуклеофильной атакой свободной пары электронов атома фосфора, или взаимодействием вакантных d -орбиталей с π -электронами сопряженной системы — один из этих процессов будет лимитирующим для реакции в целом.

Это свойство атома трехвалентного фосфора при образовании нового соединения предоставлять как свободную пару электронов, так и d -орбитали в одном процессе, Кирби и Хоррен⁶, стр. 22) предложили называть бифильностью и дали ему следующее определение: «Бифильное соединение может отдавать электроны субстрату для образования σ -связи, и также принимать их на тот же самый центр, в результате чего образуется вторая σ - или π -связь».

Определение «бифильности» как способности одного и того же реакционного центра (в данном случае атома фосфора) при взаимодействии с другим реагентом последовательно или синхронно быть и донором и акцептором электронов с образованием при этом двух новых связей, принципиально отличается от понятий амбидентность, двойственная реакция способность, амфотерность; и как понятие, определяющее свойства реакционного центра, оно достойно признания.

III. АМБИДЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА

(Двойственная реакционная способность)

Оценивая нуклеофильность производных трехвалентного фосфора, необходимо также учитывать и то обстоятельство, что многие из них имеют два нуклеофильных центра. К такого рода системам можно отнести соединения трехвалентного фосфора, имеющие заместители типа: RS— ,

$R\ddot{O}-$, $R_2\ddot{N}-$. Хотя амбидентность ряда соединений трехвалентного фосфора известна давно и показана впервые А. Е. и Б. А. Арбузовыми^{39, 40} в 1932 г. на примере взаимодействия солей диалкилфосфористых кислот с хлорангидридами кислот фосфора, а Кабачником⁴¹ и Михаэлисом⁴² на примере взаимодействия тиофосфитов с галоидными алкилами, эти данные систематически не обобщены в литературе и недостаточно принимаются во внимание при оценке протекания тех или иных процессов с участием эфиров, тиоэфиров и амидов кислот трехвалентного фосфора.

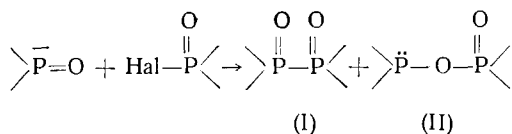
Для аниона типа $\text{>P}^-=O$ возможны две мезомерные формы $\text{>P}^-=O \leftrightarrow \leftrightarrow \text{>P}^--\ddot{O}$. В зависимости от природы заместителей у атома фосфора, условий проведения реакций и реагента нуклеофильным центром может выступать как атом кислорода, так и атом фосфора.

При взаимодействии с галоидными алкилами и галоидоангидридами карбоновых кислот⁴⁰, в реакциях присоединения по активированной двойной связи $C=C$, карбонильной группе и связи $C=N$ ⁴⁴ в анионе

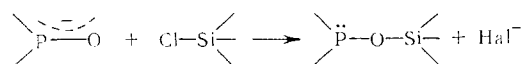
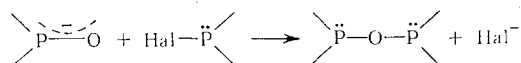


в качестве нуклеофильного центра выступает атом фосфора.

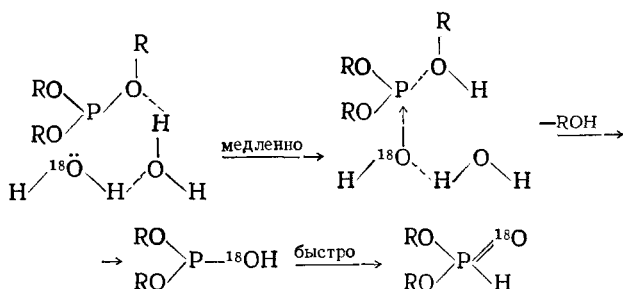
При взаимодействии солей диалкилфосфитов с хлорангидридами кислот пятивалентного фосфора⁴⁵ образуются оба возможных продукта реакции, причем выход продукта (I) достигает 90%.



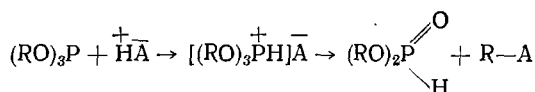
Однако в реакциях с хлорангидридами кислот трехвалентного фосфора⁴⁶ или с хлорсиланами⁴⁷⁻⁴⁹ в качестве нуклеофила выступает атом кислорода и преимущественно образуются соединения трехвалентного фосфора:



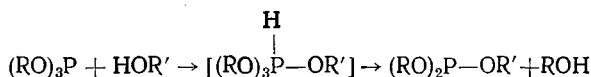
До недавнего времени считалось, что эфиры фосфинистых и фосфористой кислот во всех реакциях с электрофильными реагентами взаимодействуют с участием свободной электронной пары атома фосфора. Акснес⁵⁰, изучая кинетику нейтрального гидролиза фосфитов водой с меченым кислородом и анализируя продукты гидролиза методом ИК-спектроскопии, показал, что происходит обмен алкоксильного радикала на гидроксильную группу с меченым кислородом. На основании этого он сделал вывод о том, что на промежуточной стадии происходит протонирование кислорода эфирного радикала, и гидролиз описывается уравнением:



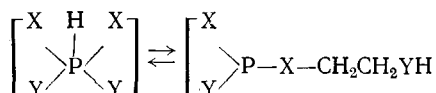
В настоящее время общепринято, что гидролиз фосфитов в кислой среде⁵¹ проходит через протонирование атома фосфора фосфита с последующим распадом промежуточного комплекса до диалкилфосфористой кислоты:



Переэтерификация эфиров кислот трехвалентного фосфора во многих деталях аналогична нейтральному гидролизу. Некоторые авторы по аналогии с кислым гидролизом фосфитов считают⁵²⁻⁵⁴, что в этом случае также происходит протонирование атома фосфора, а распад промежуточного комплекса сопровождается обменом алкоксильных радикалов:

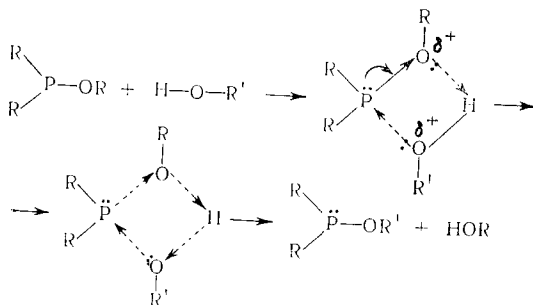


Гречкин, а также Бургада⁵⁵⁻⁵⁸ показали, что при переэтерификации эфиров и амидов кислот трехвалентного фосфора этаноламином или гликолем происходит образование пентавалентного продукта спиранового строения, и, что наиболее интересно, возможен взаимный переход из пентавалентной формы в трехвалентную и наоборот:



Выделение пентавалентного спиранового продукта со связью фосфор — водород и демонстрация взаимных переходов трехвалентной и пентавалентной форм является неоспоримым доказательством возможности протекания процесса переэтерификации с участием свободной пары электронов атома фосфора.

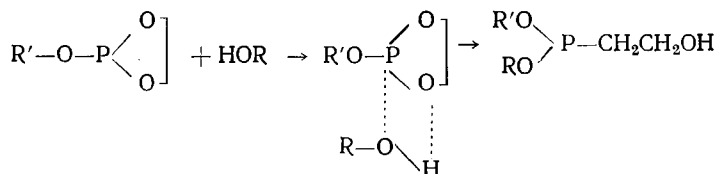
Пудовик и Евстафьев при изучении кинетики переэтерификации эфиров фосфиновых и фосфинистых кислот спиртами различного строения показали, что для эфиров кислот 3- и 5-валентного фосфора наблюдается противоположная зависимость скоростей переэтерификации от рК взятого спирта⁵⁹⁻⁶². Скорость переэтерификации для кислот пятивалентного фосфора, являющейся реакцией нуклеофильного замещения у тетраэдрического атома фосфора, падает с увеличением кислых и уменьшением основных свойств спиртов. Для эфиров кислот трехвалентного фосфора наблюдается обратная закономерность. Это позволило авторам предположить, что при переэтерификации происходит, аналогично реакции нейтрального гидролиза, первоначальное протонирование атома кислорода алкоксильного радикала фосфита:



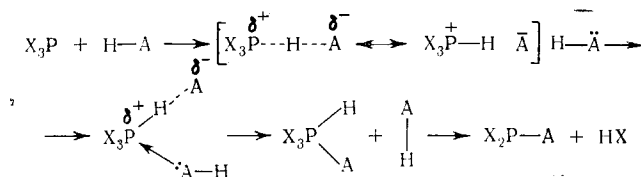
Образование «ониевого» кислорода вызывает изменение как связующей пары, так и изменение характера $d-p$ -взаимодействия для связи кислород — фосфор. Это приводит к возникновению на атоме фосфора пониженной электронной плотности и создает возможность нуклеофильного взаимодействия свободных электронов кислородного атома спирта с вакантными d -орбиталями атома фосфора. Этот циклический синхронный перенос электронов и приводит к образованию «нового» фосфита и «новой» молекулы спирта.

Хотя эти данные и находятся в видимом противоречии с результатами работ Гречкина и Бургада, однако они не столь исключают, сколь дополняют друг друга. Можно полагать, что если первоначальный обратимый переход связан с протонированием атома фосфора, вероятнее всего определяется стерическими факторами, то в случае переэтерификации спиртами определяющим фактором являются условия термодинамического равновесия.

Возможность протонирования кислорода подтверждают данные ⁶³ о переэтерификации циклического фосфита спиртами:

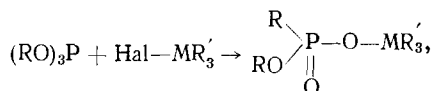


В заключение необходимо отметить, однако, что в случае реакций соединений трехвалентного фосфора с веществами, содержащими подвижный водородный атом, ответственным за протекание реакции может быть не само соединение трехвалентного фосфора, а его комплекс с донором протона НА, где атом фосфора выступает в качестве реакционно-способного электрофильного центра:



Амбидентные свойства эфиров кислот трехвалентного фосфора нашли свое выражение и в образовании комплексных соединений с рядом элементов. Образование комплекса с однохлористой медью было предложено А. Е. Арбузовым ⁶⁴ в качестве характерной реакции эфиров кислот трехвалентного фосфора. Позднейшие исследования ^{65, 66} позволили более подробно изучить природу образующейся связи металл — фосфор.

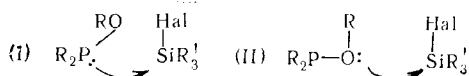
Ряд исследователей показал, что взаимодействие эфиров кислот трехвалентного фосфора с галоидными соединениями кремния и олова происходит согласно уравнению⁶⁷⁻⁷¹:



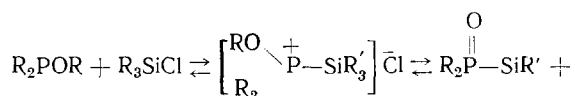
где $\text{M} = \text{Si}$ или Sn .

Малатеста⁶⁸ высказал мнение, что вначале при действии галоидного алкила происходит изомеризация триалкилфосфита в алкилфосфонат, который при взаимодействии с галоидопроизводными кремния и олова образует конечный продукт.

Однако Пудовик и Муратова⁷² показали, что эфиры диалкилфосфинистой кислоты с галоидопроизводными кремния и олова способны образовывать устойчивые промежуточные комплексы. Они считают, что комплексообразование происходит за счет донорно-акцепторного взаимодействия свободной электронной пары атома фосфора или кислорода с вакантными d -орбиталями атома кремния или олова:

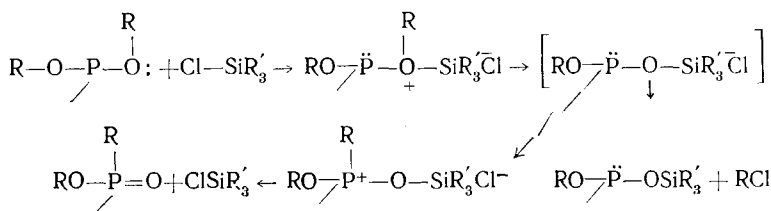


Если комплексообразование происходит с участием свободной пары электронов атома фосфора и вакантных d -орбиталей кремния или олова, то на основании имеющихся данных о поведении такого рода соединений следовало бы ожидать при распаде этого комплекса либо исходных продуктов, либо соединений со связью фосфор — кремний:



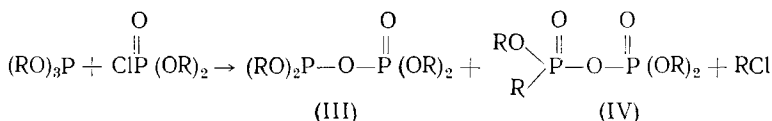
И совсем маловероятным становится процесс алкилирования атома фосфора, так как это предполагало бы взаимодействие образующегося карбкатиона с положительно заряженным атомом фосфора.

Если же образование комплекса происходит за счет донорно-акцепторного взаимодействия свободной пары электронов атома кислорода алкоксильного радикала фосфита и вакантных d -орбиталей атома кремния или олова, то в таком промежуточном комплексе оставшаяся свободная пара электронов атома фосфора взаимодействует с возникающим карбкатионом с образованием связи фосфор — углерод:

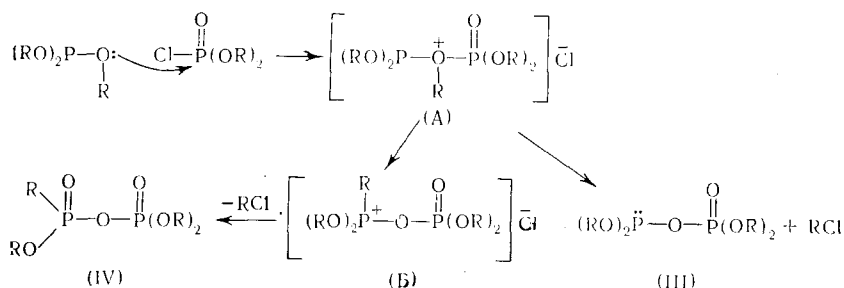


При таком донорно-акцепторном взаимодействии образующийся карбкатион может взаимодействовать также и с анионом галогена, в результате чего возникает соединение трехвалентного фосфора типа $\text{R}-\text{P}-\text{O}-\text{SiR}'_3$

—O—SiR₃. Образование такого соединения констатируется в работе⁴⁸, что подтверждает справедливость рассмотренного механизма. Можно предположить, что аналогичный механизм имеет место и для реакции триэтилфосфита с хлорангидридом фосфорной кислоты^{45, 73, 74}:



Авторы не обсуждают возможного пути образования эфиров субфосфорной кислоты (III), а образование (IV) объясняют изомеризацией (III) при действии обрззующегося галоидного алкила. Однако специфичность строения образующихся продуктов и в этом случае позволяет предположить, что наиболее вероятно участие атома кислорода алкоксильной группы фосфита в качестве нуклеофила в первичном акте взаимодействия:

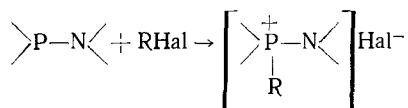


В промежуточном комплексе (А) происходит элиминирование карбкатиона R^+ , который или взаимодействует со свободной парой электронов трехвалентного атома фосфора, что приводит к образованию квазифосфониевой соли (Б), или с ионом хлора образует галондний алкил и продукт (III). При распаде (Б) образуется продукт (IV).

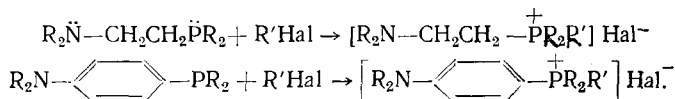
Следует отметить, что рассмотрение амбидентных свойств эфиров кислот трехвалентного фосфора в значительной степени затрудняется тем, что имеется очень мало количественных данных, характеризующих их поведение в реакциях с различными реагентами; данные по строению образующихся продуктов в большинстве случаев не позволяют делать выводы об участии атома фосфора или кислорода в первоначальных реакционных актах, так как строение конечных продуктов может не зависеть от направления атаки.

Для соединений со связью $\text{>}\ddot{\text{P}}-\ddot{\text{N}}\text{<}$ или $\text{>}\ddot{\text{P}}-\ddot{\text{S}}\text{<}$ — наблюдается противоположная картина — для подавляющего большинства реакций строение конечных продуктов позволяет с достаточной степенью достоверности судить об участии свободных электронных пар того или иного атома в первоначальных реакционных актах. Наиболее подробно это показано для амидов и амидоэфиров кислот трехвалентного фосфора.

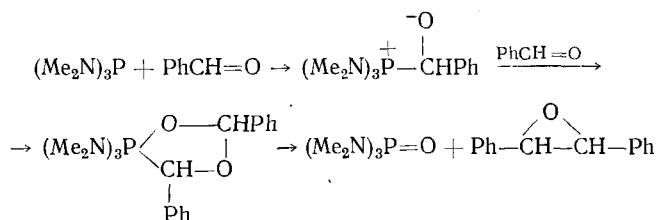
Существует мнение, что в амидах кислот трехвалентного фосфора нуклеофильность атома азота понижена, а нуклеофильность атома фосфора повышена. Это связывают с наличием сильного $d-p$ -взаимодействия⁷⁵. Однако лишь немногие реакции эфиромидов и амидов кислот трехвалентного фосфора идут с участием свободной электронной пары атома фосфора, например реакции с галоидными алкилами^{76, 77}:



Интересно отметить, что образование фосфониевых солей наблюдается и для β -аминоэтилфосфина⁷⁸ и для пара-аминофенилфосфинов⁷⁹:

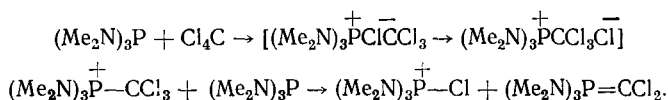


Для объяснения образования эпоксида при взаимодействии триамидофосфитов с альдегидами Марк⁸⁰ предлагает следующую схему реакции:

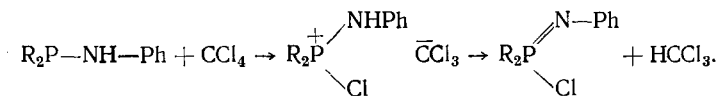


В качестве нуклеофильного центра в этой реакции выступает атом фосфора. Эта схема подтверждается данными измерения химических сдвигов³¹ P и изменением спектров ПМР реакционных смесей.

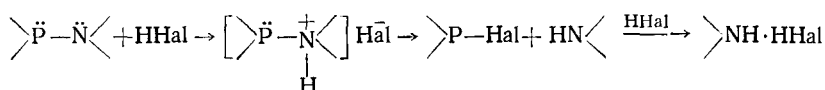
Хадсон с сотр.⁸¹⁻⁸³ также считают, что атом фосфора является нуклеофильным центром при взаимодействии триамидофосфитов с CCl_4 , которое, по их мнению, протекает по механизму с участием «положительного» галоида:



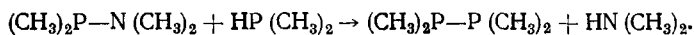
При взаимодействии анилидофосфина с четыреххлористым углеродом переход протона в образовавшейся ионной паре, по их данным, приводит к образованию фосфамин и хлороформа:



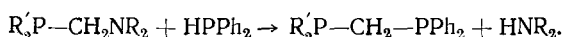
Взаимодействие соединений трехвалентного фосфора с P—N-связью с галогидводородными кислотами⁸⁴⁻⁸⁶ по конечным продуктам реакции принципиально отличается от подобных реакций фосфитов:



Образование хлорангидридов с сохранением валентности фосфора показывает, что в качестве нуклеофильного центра выступает атом азота. В таком же направлении происходит взаимодействие аминофосфинов со вторичными фосфинами⁸⁷:



О значительно большей основности атома азота по сравнению с атомом фосфора свидетельствует взаимодействие диалкил-(α -аминометил) фосфина со вторичными фосфинами⁸⁸:

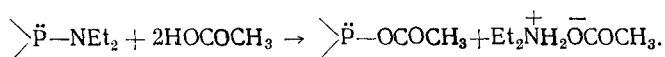


Эти данные, а также неизменность валентности фосфора дают возможность предположить, что реакции фенолиза, алкоголиза, амидолиза амидов кислот трехвалентного фосфора протекают с участием свободной электронной пары атома азота⁸⁹⁻⁹³.

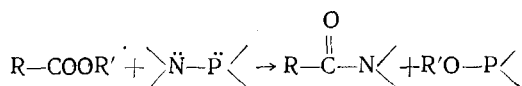
При изучении реакции спиртов с *трис*-(диалкиламидо) фосфитами было обнаружено, что солянокислый диалкиламин, присутствующий в виде примеси в последних, оказывает значительное влияние на скорость протекания процесса⁹⁴. Влияние примесей на скорость, а также и на направление реакции было показано на примере взаимодействия триамидофосфитов с фенольными основаниями Манниха⁹⁵⁻⁹⁷.

Следует отметить, что практически все изученные реакции проведены с эфироидами и амидами кислот трехвалентного фосфора, содержащими значительные примеси солянокислых солей аминов. Такие примеси кислого характера могут привести к образованию либо активированного комплекса, либо фосфониевой соли. Последние же, вероятно, и ускоряют переэтерификацию. Это обстоятельство затрудняет интерпретацию взаимодействия амидов кислот трехвалентного фосфора с соединениями с подвижным атомом водорода как реакции, протекающие через первоначальное протонирование атома азота.

Сложность этой проблемы не исчерпывается только влиянием примесей. При проведении реакций амидов кислот трехвалентного фосфора с соединениями с подвижным атомом водорода первоначально может образоваться активированный комплекс, который и реагирует с другой молекулой реагента с подвижным атомом водорода. Вполне вероятно, что именно по такому пути проходит взаимодействие амидов с галогеноводородами и уксусной кислотой^{43, 48, 49}:

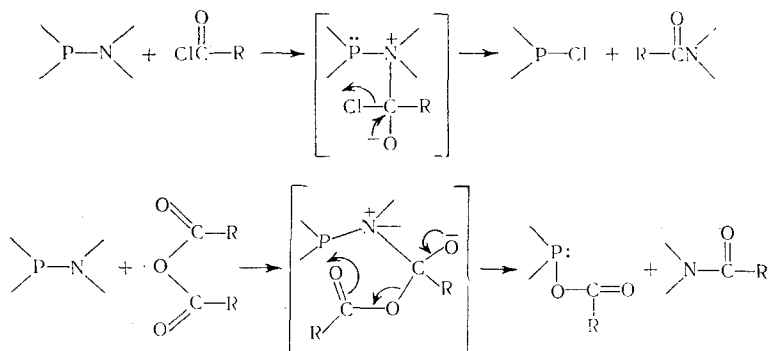


Интересным примером катализа соединениями с «подвижным водородом» является взаимодействие амидов кислот трехвалентного фосфора с эфирами карбоновых кислот⁸⁹:

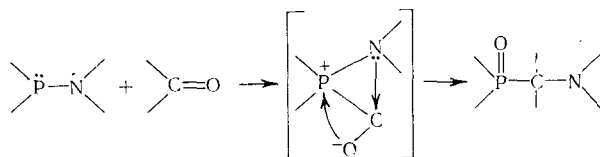


Эти реакции практически не имеют места с эфирами бензойной и уксусной кислот. Однако амиды фенилуксусной и малоновой кислот образуются с высокими выходами.

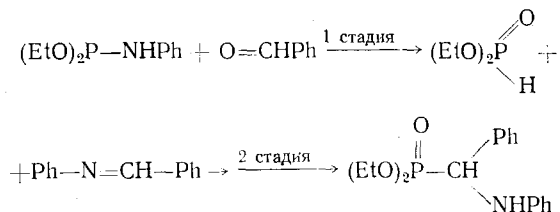
Приводимые ниже примеры реакций амидов кислот трехвалентного фосфора с соединениями, содержащими карбонильную группу, показывают, что нуклеофильным центром также является атом азота: это реакции с галоидангидридами¹⁰⁰⁻¹⁰² и ангидридами¹⁰³⁻¹⁰⁶ карбоновых кислот:



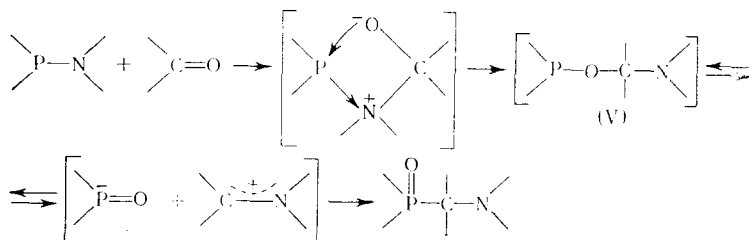
Основными продуктами реакций амидов кислот трехвалентного фосфора с альдегидами и кетонами являются производные с группировкой $\text{P}(\text{O})-\text{C}-\text{N}$ ¹⁰⁷⁻¹¹⁰, образование которых объяснялось следующим образом:



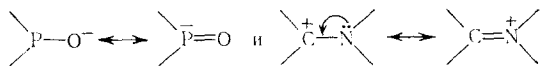
Однако Хадсон показал¹¹¹, что при взаимодействии диэтиланилидофосфита с бензальдегидом в начальный период реакции в качестве основных продуктов можно выделить диэтилфосфористую кислоту и соответствующее основание Шиффа:



Это было подтверждено контролем за ходом реакции методом ИК-спектроскопии и кинетическими измерениями. В результате Хадсон предложил следующий механизм взаимодействия амидов кислот трехвалентного фосфора с альдегидами:

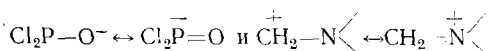


Возможность перегруппировки промежуточного соединения (V) Хадсон объясняет большой стабильностью ионов, образующихся при его распаде:

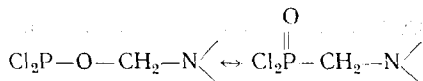


Это предположение Хадсона не противоречит литературным данным о зависимости устойчивости фосфитов от их строения. Так, попытки получить фосфиты при взаимодействии хлорангидридов кислот трехвалентного фосфора с различного рода метилольными производными ¹¹²⁻¹¹⁵ всегда приводили к образованию не эфиров кислот трехвалентного фосфора, а соответствующих фосфонатов.

Еще раньше, чем Хадсон, идею о резонансно стабилизированных ионах:

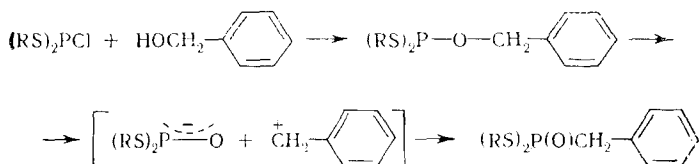


использовал Румпф ¹¹⁶ для объяснения легко протекающей перегруппировки:

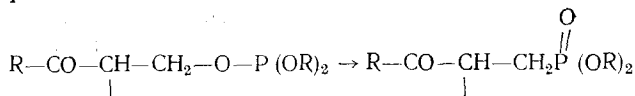


которая имеет место при взаимодействии треххлористого фосфора с метилоламидами.

Аналогичные превращения наблюдали А. Е. Арбузов и Никонов ¹¹⁷ при взаимодействии диалкилдитиохлорфосфита с бензиловым спиртом:

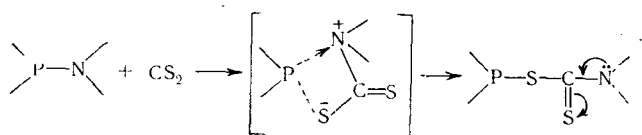


Способность к термической перегруппировке в фосфат была показана Ризположенским и Мухаметовым ¹¹⁸ в случае фосфитов с γ-кетоксильным радикалом:

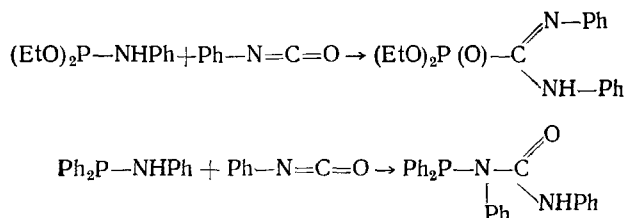


Б. А. Арбузов с сотр. ¹¹⁹ считают, что перегруппировка фосфита $\text{R}-\text{CONHCH}_2\text{OP}(\text{OR})_2$ в фосфат $\text{R}-\text{CONHCH}_2-\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ может происходить и при взаимодействии метилолаамидов с триэтилфосфитом.

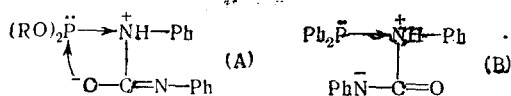
Изучение реакций амидофосфитов и аминфосфинов с сероуглеродом, углекислым газом, изотиоцианатами подтверждает справедливость предложенного Хадсоном механизма реакций. Так, при взаимодействии сероуглерода ¹²⁰ или углекислого газа ¹²¹ с амидами кислот трехвалентного фосфора процесс останавливается на стадии образования нового производного трехвалентного фосфора, устойчивость которого объясняется, вероятно, сопряжением в тиоамидном радикале.



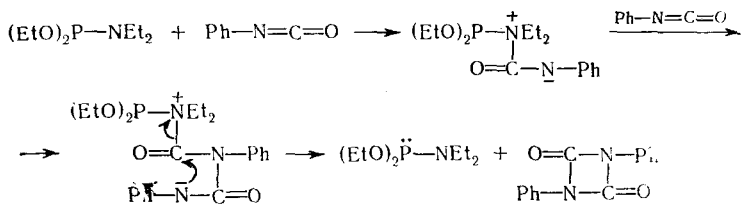
Интересные особенности перегруппировки в промежуточном комплексе были обнаружены при изучении реакции диэтиланилидофосфита и дифениланилидофосфита с изоцианатами ^{122, 123}:



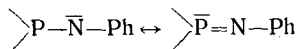
Это различие авторы объясняют тем, что в промежуточном комплексе (А) алкоксильные группы сообщают фосфору избирательность к кислороду, как к нуклеофильному центру, а фенольные группы, наоборот, способствуют взаимодействию с более мягким нуклеофилом — азотом (В):



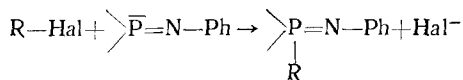
Наконец, диалкилдиэтиламинофосфит, в отличие от диалкиланилидофосфита, вызывает лишь димеризацию изоцианата:



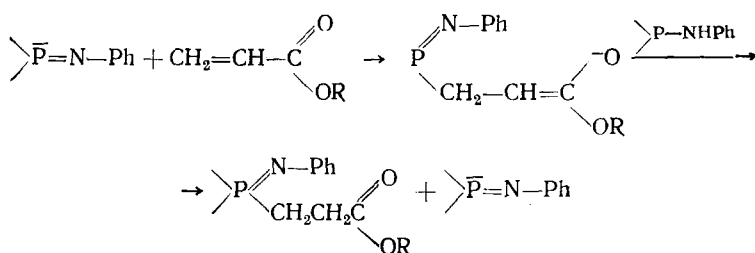
Кабачник и Гиляров предположили, что анилидофосфиты, подобно диалкилфосфористым кислотам, могут иметь две таутомерные формы ¹²⁴ и нашли, что анион, образующийся при отрыве протона от анилидного азота, как и анион диалкилфосфористой кислоты, является амбидентной системой:



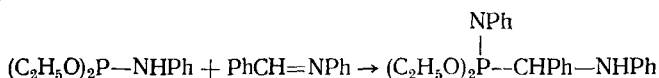
В реакциях с галоидными алкилами в таком анионе нуклеофильным центром является атом фосфора:



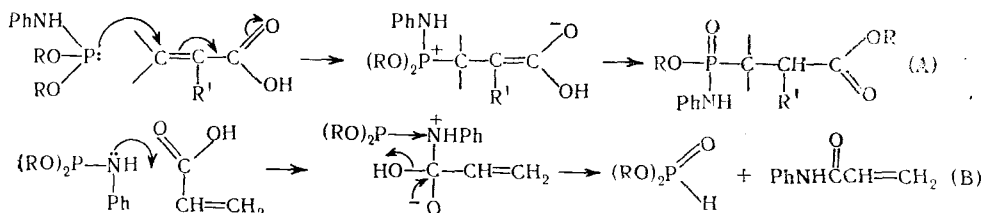
При взаимодействии анилидофосфитов с α, β -сопряженными системами в присутствии основных катализаторов ¹²⁵ атака на электрофильный центр осуществляется также атомом фосфора:



Аналогично проходит взаимодействие анилидофосфитов и с основаниями Шиффа ^{126, 127}:



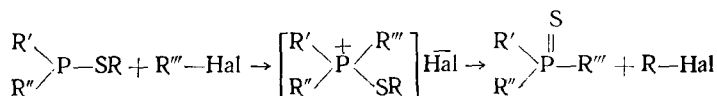
Несколько по-иному ¹²⁸ анилидофосфит реагирует с α , β -непредельными карбоновыми кислотами. При этом реализуется амбидентность обоих реагентов: либо свободная электронная пара атома фосфора взаимодействует с электрофильным концевым атомом углерода сопряженной двойной связи $\text{C}=\text{C}$ (направление А), либо свободная пара атома азота атакует карбонильный атом углерода непредельной кислоты (направление В):



Второе направление становится преимущественным при увеличении пространственных затруднений у концевой атома углерода $\text{C}=\text{C}$ -связи. Так, взаимодействие диэтиланилидофосфита с коричной кислотой приводит только к образованию диэтилфосфита и анилида коричной кислоты.

Соединения со связью >P-SR изучены менее подробно, чем другие типы соединений трехвалентного фосфора, и для них нет той полноты картины химического поведения, как для соединений со связью >P-N< .

Установлено, что тиоэфиры кислот трехвалентного фосфора окисляются перекисью водорода и надкислотами с образованием веществ с группой >P=O , присоединяют серу с образованием соединений с >P=S -группой ^{129, 130}. Взаимодействие эфиров тиокислот трехвалентного фосфора с галоидными алкилами приводит к иным продуктам, нежели реакции с галоидными алкилами эфиров, эфиромидов и амидов кислот трехвалентного фосфора. Эфиры диалкил-, алкил-, арил- и диарилтиофосфинистых кислот реагируют с галоидными алкилами только с участием свободной электронной пары у атома фосфора ^{131, 132}:

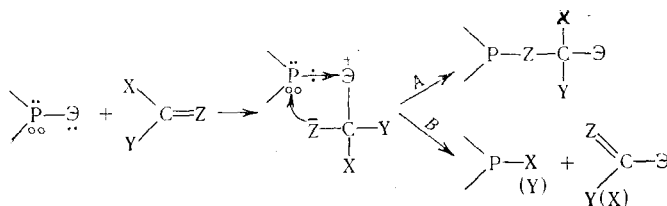


ров, управляющих избирательностью в амбидентной системе фосфор — элемент. Хотя экспериментальные данные не исчерпывают решения проблемы во многих аспектах, но некоторые закономерности выявляются достаточно определенно.

Обращает на себя внимание, в первую очередь, довольно резкое различие в избирательности при взаимодействии системы $P-E$ с электрофильным центром у насыщенного и ненасыщенного углеродного атомов. Если в первом случае в качестве нуклеофильного центра системы выступает атом фосфора, то для второго наиболее характерна атака свободной пары электронов элемента (особенно азота и серы).

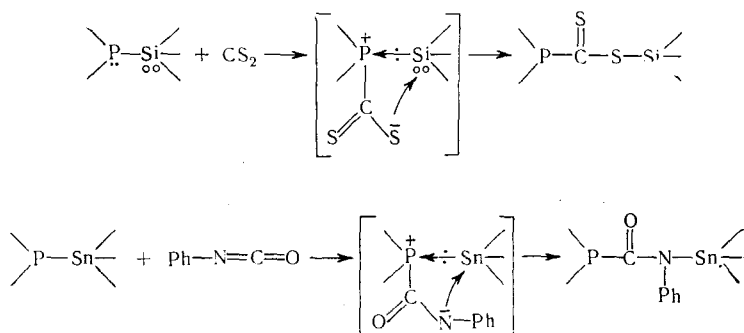
Если нуклеофильным центром является атом фосфора, то происходит образование квазифосфониевого комплекса и в зависимости от характера заместителя конечным продуктом является всегда производное тетракоординационного фосфора. Если же в качестве нуклеофильного центра выступает не атом фосфора, а элемент (O, S, N), непосредственно связанный с ним, то строение конечного продукта, как правило, свидетельствует о ряде перегруппировок, происходящих в первоначально образующемся реакционном комплексе. Специфичность атома фосфора — наличие как свободной пары электронов, так и вакантных d -орбиталей — определяет возможность подобного рода перегруппировок.

Действительно, если в системе $P-E$ (где $E=O, N, S$) при взаимодействии с электрофильным ненасыщенным атомом углерода в качестве нуклеофила выступает E , то происходит образование промежуточного реакционного комплекса. Понижение электронной плотности на атоме (возникновение положительного заряда) будет компенсироваться как сдвигом связующей пары электронов связи $P \rightarrow E$, так и изменением характера $d-p$ - взаимодействия (исчезновение его). Повышение электронной плотности на атоме Z может компенсироваться за счет взаимодействия с вакантными d -орбиталями атома фосфора, которое становится возможным только после понижения электронной плотности на атоме фосфора, вызванного смещением связевой пары $P-E$ при первоначальной нуклеофильной атаке E :

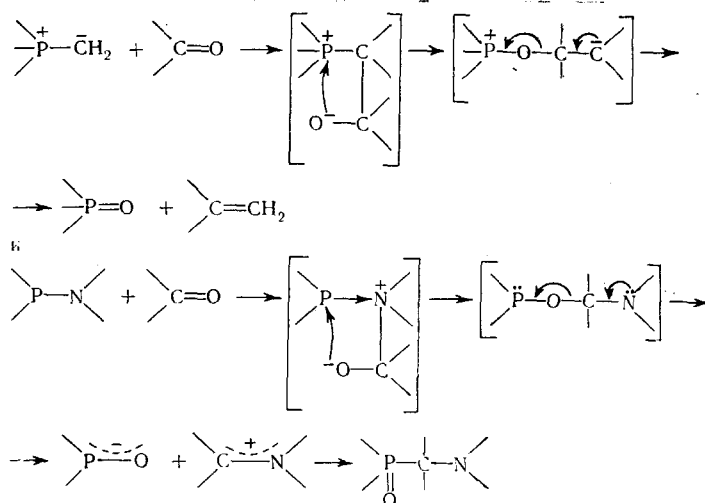


Дальнейшее превращение промежуточного реакционного комплекса будет определяться в основном характером заместителей X и Y . Если заместители X и Y обладают электронодонорным характером, то направление A будет основным путем стабилизации промежуточного комплекса. Электроноакцепторный характер заместителей X и Y ($X=Cl, Br$) чаще всего направляет стабилизацию промежуточного комплекса по пути B . Такое объяснение подтверждается как экспериментальным материалом, изложенным выше, так и результатами, полученными при изучении взаимодействия соединений типа $R_3Si-PPh_2$ и $R_3Sn-PPh_2$ с сероуглеродом, изоцианатами и рядом других электрофилов¹⁴¹⁻¹⁴⁴. Элементы олово и кремний обладают только вакантными d -орбиталями. Поэтому в их соединениях с трехвалентным фосфором последний является единственным нуклеофилом и при взаимодействии с ненасыщенным

электрофильным центром наблюдается картина, противоположная описанной выше:



Обращает на себя внимание и то, что обсуждаемый механизм, по сути дела, аналогичен механизму, предложенному для объяснения реакции Виттига¹⁴⁵:



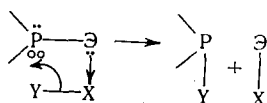
Рассмотрение широкого круга примеров амбидентного поведения производных кислот трехвалентного фосфора показывает, что нуклеофильность Э в системе Р — Э падает в ряду $S > N > O$. Несомненно, что эта проблема непосредственно связана с характером $d-p$ -взаимодействия в системе Р — Э. Изменение нуклеофильности в ряду O, N, S должно в значительной степени отразиться и на направлении взаимодействия производного трехвалентного фосфора с гетеросопряженными системами. Первые работы в этом направлении, проведенные Пудовиком с сотр.¹⁴⁶, выявили некоторые особенности в поведении этих систем.

По-видимому, представление об амбидентности соединений трехвалентного фосфора может существенно облегчить теоретический анализ возможных схем превращений в реакционной системе, и в какой-то мере верно указывать строение конечных продуктов реакции. Поэтому привлечение внимания к оценке амбидентности как реального свойства производных трехвалентного фосфора, становится актуальным и необходимым.

IV. РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ И ОСОБЕННОСТИ СИСТЕМ СО СВЯЗЬЮ ФОСФОР — ГАЛОИД В РЯДУ ПРОИЗВОДНЫХ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА

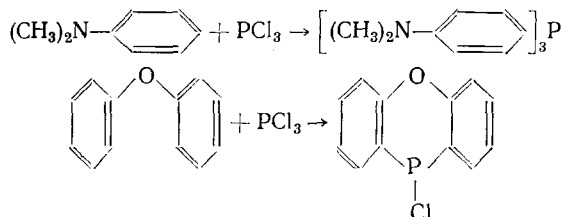
Реакции замещения являются наиболее общими для соединений трехвалентного фосфора. Они характерны как для первичных и вторичных фосфинов, так и для амидов, эфиров и галоидангидридов кислот трехвалентного фосфора. Часто они протекают с очень высокими скоростями.

Реакции замещения в соединениях трехвалентного фосфора, где электронная плотность на атоме фосфора повышена и он является типичным нуклеофилом, подробно разобраны в предыдущем разделе. Пониженная электронная плотность атома фосфора как необходимая предпосылка для взаимодействия нуклеофила с *d*-орбиталями фосфора, возникает за счет первоначальной стадии свободной пары электронов Э на электрофильный центр второго реагента

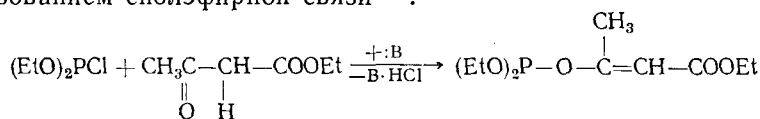


Второй тип реакций замещения — это обычное нуклеофильное замещение у атома фосфора как электрофильного центра. Известно, что введение атома хлора (брома, иода) в любое производное трехвалентного фосфора резко снижает его нуклеофильность. Например, если такие сильные нуклеофилы, как Alk_3P и $(\text{>N})_3\text{P}$, после введения одного атома хлора вместо алкильной или аминной группы способны взаимодействовать только с наиболее реакционно-способными соединениями ^{147–150}, то RPCl_2 и >NPCl_2 не способны алкилироваться галоидными алкилами. Нуклеофильные свойства PCl_3 не выявлены ни в одной реакции, а изучение комплексов PCl_3 показало, что атом фосфора обладает четко выраженными акцепторными свойствами ^{11–14}.

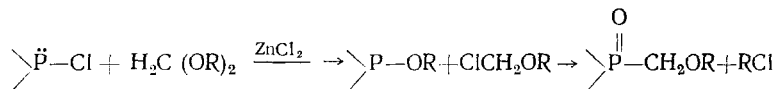
Реакции замещения наиболее характерны для хлорангидридов кислот трехвалентного фосфора. Эти реакции чрезвычайно легко протекают с большинством обычных нуклеофильных реагентов: спиртов ¹⁵¹, меркаптанов ¹⁵², фенолов ¹⁵³ и аминов ¹⁵⁴. Необходимо отметить, что взаимодействие хлорангидридов кислот трехвалентного фосфора и соединений типа $\text{P} - \text{Э}$ (где $\text{Э} = \text{N}, \text{O}, \text{S}$) имеют противоположные зависимости легкости протекания от нуклеофильности реагента. Аналогично реагируют активированные бензольные производные ^{155, 156}, но уже с образованием $\text{P} - \text{C}$ -связи,



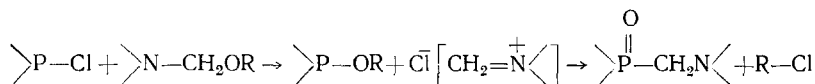
или соединения с подвижной $\text{H} - \text{C}$ -связью, как ацетоуксусный эфир, но с образованием енолэфирной связи ¹⁵⁷:



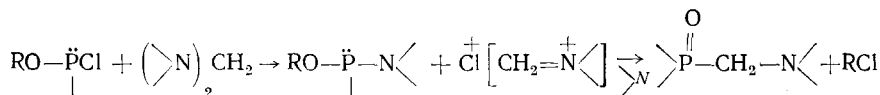
К настоящему времени известно большое число реакций замещения, имеющих обменный характер в более широком смысле, чем обычное нуклеофильное замещение. Часто эти реакции являются первым актом в многостадийных процессах, приводящих к образованию производных пятивалентного фосфора. В ряде случаев разделение этих стадий удалось осуществить. Так, если формали не реагируют с галоидопроизводными трехвалентного фосфора без катализатора, то в его присутствии взаимодействие протекает легко¹⁵⁸:



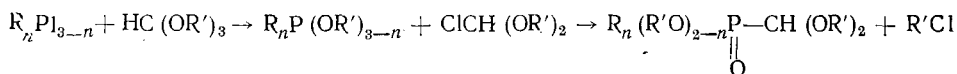
Замена в формале даже одной алкоксильной группы на аминную приводит к резкому увеличению скорости реакции:



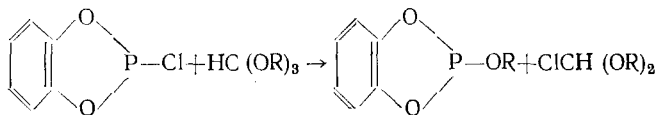
Еще легче протекают реакции с *бис* (диалкиламино) метаном¹⁵⁹:



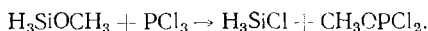
При переходе к ортоэфирам карбоновых кислот для обмена алкоксильной группы не требуется какого-либо катализатора, как в случае формалей¹⁶⁰⁻¹⁶³:



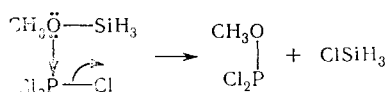
Эти реакции можно проводить постадийно до замены последнего галоида у атома фосфора. Но в случае хлорангидрида пирокатехинфосфористой кислоты реакция прекращается после обмена одного алкоксильного радикала^{162, 163}:



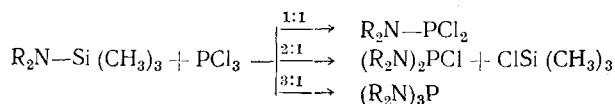
Примечательно, что при переходе к Si(OR)_4 подобного взаимодействия с PCl_3 не происходит в мягких условиях. Однако с PBu_3 и PI_3 реакция проходит бурно и с образованием галоидного алкила и смолистых продуктов неустоенного строения¹⁶⁴. Реакция между триметилалкоксиланом и PCl_3 протекает ступенчато¹⁶⁵. Если в системе $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{O} + \text{PCl}_3$ взаимодействия не наблюдается, то в случае одной метоксигруппы у атома кремния реакция протекает по схеме¹⁶⁶:



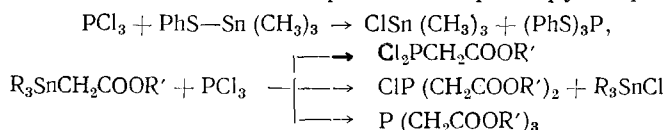
Авторы полагают, что начальная стадия включает образование четырехцентрового переходного комплекса и определяющим является донорная способность кислорода в связи Si-O :



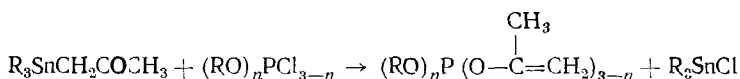
В соответствии с этим, действительно, при переходе к более донорной аминогруппе в соединения с Si — N-связями обменная реакция протекает легче и до более глубоких степеней замещения^{167, 168}:



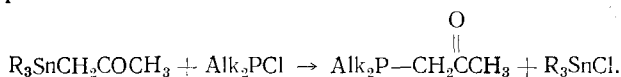
Точно так же в эти реакции вступают PhPCl_2 , Ph_2PCl_2 и $\text{O}=\text{PCl}_3$. Эта реакция характерна не только для галогенидов трехвалентного фосфора, но и для галоидопроизводных серы: S_2Cl_2 , SOCl_2 , RSO_2Cl ¹⁶⁹. По-видимому, по аналогичной схеме должен протекать и ряд других реакций^{170, 171}:



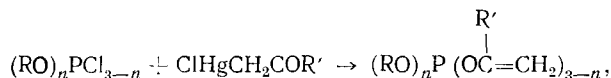
Однако в случае аналогичных α -кетонных или альдегидных производных направление реакции зависит от природы заместителя у атома фосфора¹⁷²:



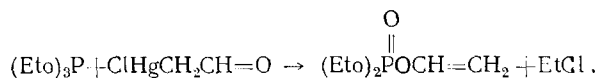
и в то же время



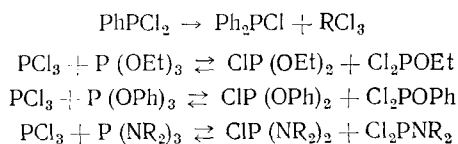
Различие между хлорфосфитами^{173–175} и фосфитами¹⁷⁶ наблюдается и в реакциях с α -(галогенмеркур)карбонильными соединениями:



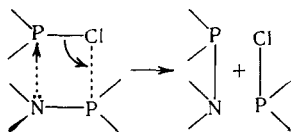
где $n=1-2$ и $\text{R}'=\text{H}$, CH_3 ,
и



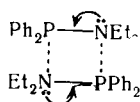
Разнообразны также и реакции галоидопроизводных трехвалентного фосфора с другими производными трех- и пятивалентного фосфора. Это, прежде всего, реакции диспропорционирования в ряду производных трехвалентного фосфора, для которых характерно установление равновесия^{177–180}:



и ряд других^{181–183}. Причем скорость реакции возрастает в ряду $\text{Ph} < \text{PhO} < \text{AlkO} < \text{R}_2\text{N}$. Все это позволяет считать, что обменные реакции протекают по циклическому механизму:

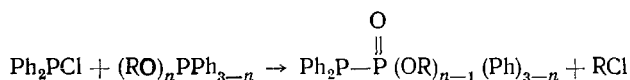


Более того, способность производных трехвалентного фосфора к таким циклическим взаимодействиям может быть причиной образования относительно устойчивых ассоциатов. Недавно Евдаков с сотр.¹⁸⁴ показал, что скорость окисления дифенилдиалкиламинофосфина без растворителя или в полярных растворителях сравнительно низка, но резко возрастает в неполярных растворителях. Относительно низкую окисляемость в свободном состоянии дифенилдиалкиламинофосфина они объясняют образованием ассоциатов:

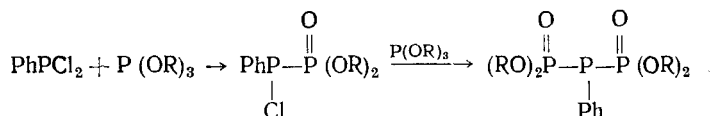


В неполярном растворителе это вещество находится в виде «свободных» молекул, более доступных для химического взаимодействия с другим реагентом.

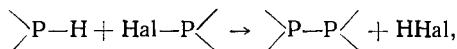
Если обменные реакции в ряду галоидангидридов производных фосфористой кислоты не приводят к изменению валентности фосфора, то в случае галоидфосфинов реакция протекает по схеме арбузовской перегруппировки¹⁸⁵:



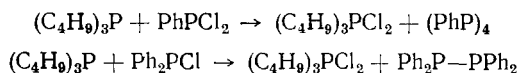
или



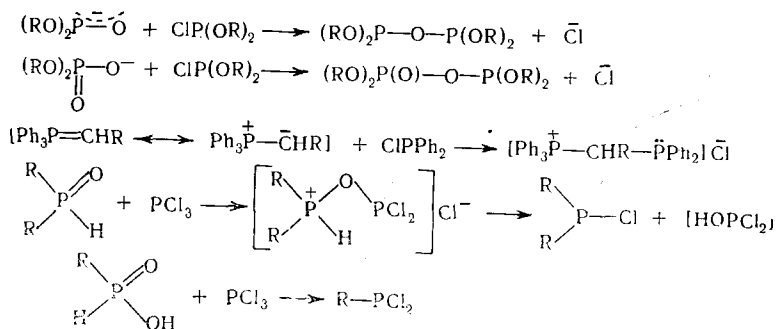
Если реакция между вторичным фосфином и галоидпроизводным трехвалентного фосфора протекает согласно уравнению¹⁸⁶:



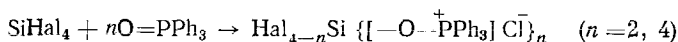
то в случае третичных фосфинов реакция идет совсем по-другому¹⁸⁷:



Реакции замещения могут протекать при действии производных пентавалентного фосфора в качестве нуклеофила, причем природа этого нуклеофильного центра может быть различной^{188–192}:

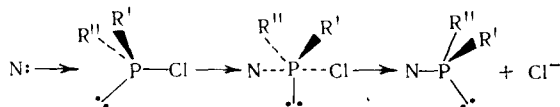


То, что в последних двух реакциях^{191, 192} ответственной считается нуклеофильность фосфорильного кислорода, а не таутомерное равновесие между пятивалентной и трехвалентной формами фосфора, может найти себе подтверждение в таком факте¹⁹³:



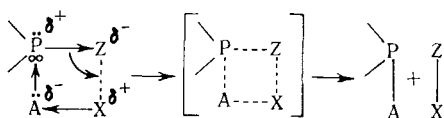
Вывод о таком строении аддуктов сделан на основании данных ИК-спектроскопии и кондуктометрии.

Приведенные примеры реакций замещения или обменных реакций с участием связи фосфор — галоид далеко не исчерпывают имеющиеся в литературе сведения. Тем не менее они чрезвычайно характерны и достаточны для обсуждения некоторых вопросов механизма этих реакций. В случае обычных нуклеофильных реагентов реакции замещения у электрофильного атома фосфора могут протекать по классическому механизму S_N2 бимолекулярного нуклеофильного замещения:



Однако до сих пор в литературе отсутствуют количественные данные по установлению истинного механизма реакции замещения или по выяснению роли и вклада d -орбиталей атома фосфора в этом механизме. Тем не менее, очень многие приведенные примеры, главным образом обменных реакций, качественно могут быть легко объяснимы, если принимать во внимание существенный вклад d -орбиталей трехвалентного атома фосфора как электрофильного центра в реакциях замещения. Участие d -орбиталей атома фосфора должно существенно менять характер реакции в целом.

При нуклеофильной атаке реагента на атом фосфора происходит подача свободной пары электронов нуклеофила на d -орбитали атома фосфора. Согласно квантовохимическим представлениям, такое взаимодействие может быть выгодным только при условии пониженной электронной плотности на атоме фосфора¹⁵. Поэтому с увеличением электроотрицательного характера заместителя или их числа у атома фосфора увеличивается величина положительного заряда на нем, и вместе с тем увеличивается энергетическая выгодность участия d -орбиталей атома фосфора в процессе нуклеофильного замещения. Участие d -орбиталей атома фосфора делает возможным перенос электрона по четырехчленному циклическому механизму:



В тех случаях, когда радикал Z может легко отойти в виде аниона, и процесс облегчается дополнительным взаимодействием его с электрофильным центром второго реагента ($X=H$, $-\text{Si} <$ и т. д.), то такой процесс протекает без изменения валентности атома фосфора, т. е. происходит реакция замещения. Поэтому радикал Z не обязательно должен уходить в виде аниона, так как возможность синхронного циклического переноса электронов исключает необходимость в разделении зарядов как в переходном комплексе, так и в конечных продуктах, в отличие от классического нуклеофильного замещения типа S_N1 или S_N2 .

Таким образом, первичное взаимодействие электронов нуклеофила с d -орбиталями атома фосфора приводит в первый момент по существу к увеличению координации и валентности атома фосфора, однако циклический перенос электронов может привести к снижению и координации и валентности атома фосфора в конечных продуктах реакции. Такая стабилизация не является единственно возможной. Одним из других направлений может быть дальнейшее повышение валентности с сохранением или с увеличением координации атома фосфора в конечных продуктах реакции — это примеры упоминавшихся выше реакций, в которых атом фосфора проявляет бифильные свойства.

Приведенные примеры реакций замещения в ряду производных трехвалентного фосфора выявляют значительную роль d -орбиталей атома фосфора в химических превращениях. Даже чисто качественное представление об этом может служить прочной основой для понимания поведения фосфора как бифильного реагента в еще большем диапазоне химических превращений.

Для оценки роли и вклада d -орбиталей атома фосфора в любых его реакциях необходимо знать, хотя бы относительно, величину электронной плотности на нем. С другой стороны, знание этой величины необходимо для оценки нуклеофильности свободной пары электронов атома фосфора. В зависимости от природы заместителя заряд на атоме фосфора может изменяться за счет индукционного влияния присоединенной группы и ее способности к сопряжению с d -орбиталями фосфора. Интересно, что π -системы заместителей не способны к p - π -сопряжению с неподеленной парой электронов фосфора, что объясняют ее повышенным S -характером¹⁹⁴. Установление вклада сопряжения с d -орбиталями в суммарную электронную плотность на атоме фосфора, как и определение последней, несомненно, является одним из труднейших и актуальнейших вопросов химии производных трехвалентного фосфора.

Попытки Ван-Вазера с сотр.^{195, 196} определить эффекты сопряжения для производных трехвалентного фосфора на основании сопоставления рассчитанных величин химических сдвигов ^{31}P с экспериментально найденными нельзя признать удовлетворительными, ибо выводы о величине электронной плотности на атоме фосфора трудно согласуются с химическими свойствами соответствующих производных. Кроме того, теоретические принципы расчета значения химического сдвига ^{31}P были подвергнуты серьезной критике¹⁹⁷. Так, можно было бы ожидать, что диалкилхлорфосфин должен быть более нуклеофильным, чем триалкилфосфиты. Однако в классической реакции замещения — реакции с галогид-

ными алкилами — первый существенно менее реакционноспособен^{147–149}. С другой стороны, в реакциях замещения или в реакциях, где проявляется бифильность атома фосфора, первый несравнимо более реакционноспособен, чем второй.

* * *

В настоящее время можно дать объяснение, которое не содержало бы в себе внутренних противоречий, лишь очень немногим реакциям трехвалентного фосфора. Изми сделана попытка на основании химических свойств производных трехвалентного фосфора оценить роль свободной пары электронов и *d*-орбиталей атома фосфора, влияния заместителей и их природы в различных превращениях. Понимая сложность и дискуссионность затронутых в обсуждении вопросов, высказанные нами частные мнения нельзя принимать за окончательное решение. Выявление многогранности механизмов реакций трехвалентного фосфора и привлечение внимания к наиболее узловым вопросам было основной целью настоящего обзора.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. C. Davies, W. P. G. Lewis, J. Chem. Soc., **1934**, 1599.
2. W. A. Henderson, S. A. Buckler, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5795 (1960).
3. K. Issleib, A. Tzschach, Chem. Ber., **92**, 1118 (1959).
4. Б. А. Арбузов, Реакции и методы исследования органических соединений, «Химия», М., 1954, вып. 3, стр. 7.
5. K. D. Berlin, T. H. Austin, L. K. Stone, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1787 (1964).
6. A. J. Kirby, S. G. Warren, The Organic Chemistry of Phosphorus, Elsevier Publishing Co, Amsterdam, **1967**.
7. M. A. Beg, H. C. Clark, Canad. J. Chem., **38**, 119 (1960).
8. G. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5501 (1951).
9. H. H. Höth, H. J. Vetter, Chem. Ber., **96**, 1298 (1963).
10. R. R. Holmes, J. Phys. Chem., **64**, 1295 (1960).
11. R. R. Holmes, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5285 (1960).
12. R. R. Holmes, E. F. Bertaut, Там же, **80**, 2980 (1958).
13. R. R. Holmes, E. F. Bertaut, Там же, **80**, 2983 (1958).
14. R. R. Holmes, R. P. Wagner, Inorg. Chem., **2**, 384 (1963).
15. Р. Хадсон, Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений, «Мир», М., 1967, стр. 79.
16. G. Chimicescu, Rev. fiz. si chim. **A2**, 201 (1965), РЖХим., **1966**, 6Б 759.
17. Я. К. Сыркин, ЖВХО им. Менделеева, **7**, 401 (1962).
18. А. И. Разумов, Н. Н. Банковская, ЖОХ, **34**, 3243 (1964).
19. D. B. Denney, H. M. Rells, Tetrahedron Letters, **1964**, 573.
20. R. F. Hudson, P. A. Chopard, G. Solvadori, Helv. chim. acta, **47**, 632 (1964).
21. Л. В. Нестеров, Н. Е. Крепышева, Р. И. Мугалапова, ЖОХ, **35**, 2050 (1965).
22. J. I. Cadogan, Quart. Rev., **16**, 208 (1962).
23. G. M. Kosolapoff, Organophosphorus Compounds, Wiley, N. Y., 1950.
24. E. Ochiai, J. Org. Chem., **18**, 534 (1953).
25. E. H. Ammon-Neizer, S. K. Ray, R. A. Shaw, B. C. Smith, J. Chem. Soc., **1965**, 4296.
26. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, И. М. Аладжева, в сб.: Некоторые вопросы органической химии, Изд. Казанского ин-та, 1964, стр. 49.
27. A. Bond, M. Green, S. C. Pearson, J. Chem. Soc., (B) **1968**, 929.
28. Б. А. Арбузов, Л. А. Шапшинская, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 65.
29. Б. А. Арбузов, Л. А. Шапшинская, В. М. Ерохина, Там же, **1962**, 2074.
30. Н. А. Разумова, А. А. Петров, ЖОХ, **33**, 783 (1963).
31. Н. А. Разумова, А. А. Петров, Там же, **34**, 356 (1964).
32. Б. А. Арбузов, А. О. Визель, ДАН, **158**, 1105 (1964).
33. Б. А. Арбузов, А. О. Визель, Ю. Ю. Самптов, К. М. Ивановская, Там же, **159**, 582 (1964).
34. Ж. Л. Евтихов, Взаимодействие фторангидридов, эфиров, тиоэфиров и изотиоцианатов гликольфосфористых кислот с 1,3-диеновыми углеводородами. Автореф. кандид. дисс. Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, 1968.

35. Л. С. Ковалев, Взаимодействие хлорангидридов и эфиров моно- и дитиоэтиленгликольфосфористых кислот с 1,3-диеновыми углеводородами и α , β -непредельными кетонами. Автореф. кандид. диссерт. Ленингр. технолог. ин-т им. Ленсовета, 1968.
36. L. D. Quin, В сб.: 1,4-Cycloaddition Reaction. Academic Press, N. Y., London, 1967, стр. 47.
37. И. П. Гозман, В. А. Кухтин, ЖОХ, 37, 881 (1967).
38. F. Ramirez, A. V. Pafwardhan, M. J. Kugler, C. P. Smith, Tetrahedron Letters, 1966, 3053.
39. А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов, ЖОХ, 2, 371 (1932).
40. Б. А. Арбузов, Н. И. Ризположенский, М. А. Зверева, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 706.
41. А. Ф. Дивинский, М. И. Кабачник, В. В. Сидоренко, ДАН, 60, 999 (1948).
42. A. Michaelis, G. L. Linke, Chem. Ber., 40, 3419 (1907).
43. А. Ф. Грапов, Реакции и методы исследования органических соединений, «Химия», М., 1966, вып. 15, 44.
44. А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, Э. А. Ишмаева, Реакции и методы исследования органических соединений, «Химия», М., 1968, т. 19, стр. 7.
45. M. Baudler, Ztschr. anorg. allg. Chem., 288, 171 (1958).
46. J. Michalski, T. Modro, A. Zwierach, J. Chem. Soc., 1961, 4904.
47. Е. А. Чернышев, Е. Ф. Бугеренко, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 769.
48. Е. Ф. Бугеренко, Е. А. Чернышев, Ев. М. Попов, Там же, 1966, 1391.
49. Л. Н. Володина, ЖОХ, 38, 200, (1968).
50. G. Aksnes, D. Aksnes, Acta chem. Scand., 18, 1623 (1964).
51. K. Dimroth, A. Nurrenbach, Angew. Chem., 70, 26 (1958).
52. F. W. Hoffmann, R. J. Ess, R. P. Usinger, J. Am. Chem. Soc., 78, 5817 (1956).
53. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Р. Г. Гольцова, ЖОХ, 31, 2367 (1961).
54. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Р. Г. Гольцова, Там же, 32, 3716 (1962).
55. Н. П. Гречкин, Р. Р. Шагидуллин, Л. Н. Гришина, ДАН, 161, 115 (1965).
56. R. Burgada, D. Honalla, R. Wolf, C. r., C 264, 356 (1967).
57. R. Burgada, M. Von, M. F. Mathis, Там же, C 265, 1499 (1967).
58. Н. П. Гречкин, Р. Р. Шагидуллин, Г. С. Губанова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1797.
59. А. Н. Пудовик, Г. И. Евстафьев, Высокомолекуляр. соед., 6, 2139 (1964).
60. А. Н. Пудовик, Г. И. Евстафьев, Там же, 5, 886 (1963).
61. А. Н. Пудовик, Г. И. Евстафьев, ДАН, 164, 1331 (1965).
62. А. Н. Пудовик, Г. И. Евстафьев, Там же, 183, 842 (1968).
63. Е. Л. Гефтер, ЖОХ, 26, 1440 (1956).
64. А. Е. Арбузов, Избранные труды, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 88.
65. J. G. Verkade, R. E. McCarley, D. G. Hendrick, R. W. King, Inorganic Chem., 4, 228 (1965).
66. Г. А. Левшина, А. Д. Троицкая, Р. Р. Шагидуллин, Ж. неорг. химии, 11, 1846 (1966).
67. M. Baudler, W. Giese, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 290, 258 (1957).
68. L. Malatesta, Gazz. Chim. Ital., 80, 527 (1950).
69. Б. А. Арбузов, Н. П. Гречкин, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 440.
70. А. Н. Пудовик, А. А. Муратова, ДАН, 158, 419 (1964).
71. Б. А. Арбузов, Н. П. Гречкин, ЖОХ, 20, 107 (1950).
72. А. Н. Пудовик, А. А. Муратова, Э. Г. Яркова, В. Н. Маршева, Там же, 38, 2522 (1968).
73. J. Michalski, A. Zvirgac, Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. sci. chim., 2, 253 (1965).
74. К. А. Петров, Н. К. Близнюк, В. Е. Бурыгин, ЖОХ, 29, 1486 (1959).
75. W. A. Hart, H. H. Sisley, Inorg. Chem., 3, 617 (1964).
76. R. Greenhalgh, R. F. Hudson, Chem. Commun., 1968, 1300.
77. И. И. Мельников, Я. А. Мандельбаум, В. И. Ломакина, В. Е. Лифшиц, ЖОХ, 31, 3949 (1961).
78. K. Issleib, R. Reischel, Chem. Ber., 98, 2086 (1965).
79. S. Trippett, D. M. Wolker, J. Chem. Soc., 1961, 2130.
80. V. Mark, J. Am. Chem. Soc., 85, 1884 (1963).
81. R. F. Hudson, R. J. I. Searle, Chimia, 20, 117 (1966).
82. W. Reid, H. Appel, Lieb. Ann. Chem., 679, 51 (1964).
83. J. M. Downie, J. B. Lee, M. F. S. Matough, Chem. Commun., 1968, 1350.
84. H. Nöth, H. J. Vetter, Chem. Ber., 94, 1505 (1961).
85. K. Issleib, W. Siedel, Там же, 92, 2681 (1959).
86. J. E. Nixon, R. G. Cavell, J. Chem. Soc., 1964, 5983.
87. A. B. Burg, J. Am. Chem. Soc., 83, 2226 (1961).
88. L. Maier, Helv. chim. acta, 48, 1034 (1965).
89. R. Burgada, Ann. chim. 8, 347 (1963).

90. R. Burgada, G. Martin, G. Mavel, Bull. soc. chim. France, **1963**, 2154.
91. К. А. Петров, В. П. Евдаков, К. А. Билевич, В. П. Радченко, Э. Е. Нифантьев, ЖОХ, **32**, 920 (1962).
92. К. А. Петров, В. П. Евдаков, К. А. Билевич, В. И. Черных, Там же, **32**, 3065 (1962).
93. Э. Е. Нифантьев, Н. Л. Иванова, Вестн. Моск. ун-та, Химия, **1965**, № 5, стр. 82.
94. Э. Е. Нифантьев, Н. Л. Иванова, Н. К. Близнюк, ЖОХ, **36**, 765 (1966).
95. Б. Е. Иванов, А. Б. Агеева, Ю. Ю. Самитов, ДАН, **174**, 846 (1967).
96. Б. Е. Иванов, А. Б. Агеева, Р. Р. Шагидуллин, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1967**, 1994.
97. А. Г. Агеев, О взаимодействии *o*-оксисбензильных соединений с производными 3-валентного фосфора, Автореф. кандид. дисс., Казанский химико-технол. ин-т им. С. М. Кирова, 1968.
98. Н. П. Гречкин, Л. И. Гришина, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1502.
99. И. В. Фурсенко, Г. Т. Бахвалов, Э. Е. Нифантьев, ЖОХ, **38**, 1299 (1968).
100. B. W. Fitzsimmons, C. Hewlett, R. A. Shaw, J. Chem. Soc., **1965**, 4799.
101. П. И. Алимов, Л. А. Антохина, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1486.
102. Н. П. Гречкин, Н. А. Буина, И. А. Нуретдинов, С. Г. Салихов. Там же, **1968**, 2131.
103. М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, А. Е. Шипов, ЖОХ, **33**, 320 (1963).
104. К. А. Билевич, В. П. Евдаков, Там же, **35**, 365 (1965).
105. В. П. Евдаков, Е. К. Шленкова, Там же, **35**, 739 (1965).
106. D. Houalla, R. Wolf, F. Mathis, Bull. soc. chim. France, **1964**, 2751.
107. В. С. Абрамов, Н. А. Ильина, В сб.: Некоторые вопросы органической химии, Изд. Казанского ун-та, 1965, стр. 256.
108. В. С. Абрамов, Н. А. Ильина, ДАН, **125**, 1027 (1959).
109. В. П. Евдаков, Л. И. Мизрах, Л. Ю. Сандалова, Там же, **162**, 573 (1965).
110. Л. Ю. Сандалова, Л. И. Мизрах, В. П. Евдаков, ЖОХ, **35**, 1314 (1965).
111. R. F. Hudson, R. J. G. Searle, F. H. Devitt, J. Chem. Soc. (B) **1966**, 789.
112. J. Píkl, Ам. пат. 2328358; С. А., **38**, 754 (1944).
113. M. Engelmann, J. Píkl, Ам. пат. 2304156 (1942); С. А., **37**, 3262 (1943).
114. А. Б. Агеева, Б. Е. Иванов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 1494.
115. Б. Е. Иванов, С. С. Крохина, А. В. Чернова, Там же, **1968**, 606.
116. P. Rumpf, Bull. soc. chim. France, **1951**, 130.
117. А. Е. Арбузов, К. В. Никонов, ЖОХ, **18**, 2008 (1948).
118. Н. И. Ризположенский, Ф. С. Мухаметов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 2163.
119. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, А. Д. Новосельская, ЖОХ, **37**, 2061 (1967).
120. H. J. Vetter, H. Nöth, Chem. Ber., **96**, 1308 (1963).
121. G. Qertel, H. Malz, H. Holtschmidt, Там же, **97**, 891 (1964).
122. R. H. Cragg, M. F. Lappert, J. Chem. Soc., (A) **1966**, 82.
123. R. H. Cragg, Chem. a. Ind., **1967**, 1751.
124. М. И. Кабачник, В. Н. Гиляров, ДАН, **96**, 991 (1954).
125. А. Н. Пудовик, Г. П. Крупнов, ЖОХ, **34**, 1157 (1964).
126. А. Н. Пудовик, Г. П. Крупнов, Там же, **35**, 1503 (1965).
127. А. Н. Пудовик, Э. С. Батыева, Там же, **38**, 285 (1968).
128. А. Н. Пудовик, Э. С. Батыева, М. А. Пудовик, А. С. Андреева, ДАН, **183**, 126 (1968).
129. C. Stuebe, W. M. Le Suez, G. R. Norman, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3526 (1955).
130. G. Schrader, Пат. ФРГ 1127892 (1962); С. А., **57**, 8504 (1962).
131. А. Е. Арбузов, ЖРФХО, **42**, 549 (1910).
132. В. Д. Акамсин, Н. И. Ризположенский, ДАН, **168**, 807 (1966).
133. Б. А. Арбузов, Н. И. Ризположенский, М. А. Зверева, Изв. АН СССР, сер. хим., **1957**, 179.
134. А. Е. Арбузов, Г. Х. Камай, ЖРФХО, **61**, 2037 (1929).
135. А. Е. Арбузов, К. В. Никонов, ДАН, **62**, 75 (1948).
136. G. Schrader, Пат. ФРГ 949650 (1956); С. А., **51**, 42957 (1957).
137. А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, 453.
138. U. S. Tosker, H. O. Jones, J. Chem. Soc., **95**, 1910 (1909).
139. В. Д. Акамсин, Н. И. Ризположенский, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 493.
140. Д. Минич, Н. И. Ризположенский, В. Д. Акамсин, Там же, **1968**, 1793.
141. E. W. Abel, J. H. Sabherwal, J. Chem. Soc., (A), **1968**, 1105.
142. E. W. Abel, R. A. N. McLean, I. H. Sabherwal, Там же, **1968**, 2371.
143. H. Schumann, P. Jutzi, M. Schmidt, Angew. Chem., **77**, 812 (1965).
144. H. Schumann, P. Jutzi, M. Schmidt, Там же, **77**, 912 (1965).
145. А. Маеркер, Органические реакции, **14**, 287 (1967).

146. А. Н. Пудовник, Э. С. Батыева, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 2391.
147. В. С. Цивунин, Г. Х. Камай, В. В. Кормачев, ЖОХ, **35**, 1819 (1965).
148. В. С. Цивунин, Г. Х. Камай, В. В. Кормачев, Там же, **36**, 27 (1966).
149. В. С. Цивунин, Л. Н. Крутский, Г. Х. Камай, Там же, **37**, 2752 (1967).
150. H. Nöth, H. J. Vetter, Chem. Ber., **96**, 1109 (1963).
151. А. Форд-Мур, Б. Перри, Синтезы органической препаратов, т. 4, ИЛ, М., 1953, стр. 492.
152. A. Lippert, E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc., **60**, 2370 (1938).
153. E. N. Walsh, Там же, **81**, 3023 (1959).
154. A. Michaelis, K. Luxembourg, Chem. Ber., **28**, 2205 (1895).
155. M. Bourneuf, Там же, **60**, 743 (1927).
156. L. D. Freedman, G. O. Doak, J. R. Edmisten, J. Org. Chem., **26**, 284 (1961).
157. М. И. Кабачник, П. А. Российская, М. И. Шабанова, Д. М. Пайкин, Л. Ф. Ефимова, Н. М. Гампер, ЖОХ, **30**, 2218 (1960).
158. N. Kreutzkamp, E. M. Gensez, Arch. Pharmaz., **295**, 185 (1962).
159. H. B. Böhm, L. Koch, E. Kohler, Chem. Ber., **95**, 1849 (1962).
160. H. B. Böhm, K. H. Meyer-Dulheuer, Lieb. Ann. Chem., **688**, 78 (1965).
161. В. В. Москва, А. И. Майкова, А. И. Разумов, ЖОХ, **38**, 198 (1968).
162. С. С. Крохина, Р. И. Пыркин, Я. А. Левин, Б. Е. Иванов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 1420.
163. W. Diet sche, Lieb. Ann. Chem., **712**, 21 (1968).
164. R. Piękos, A. Radecki, Roczn. Chem., **39**, 967 (1965).
165. F. Feher, G. Kühnbörsch, A. Blümcke, H. Keller, K. Lippert, Chem. Ber., **90**, 134 (1957).
166. G. H. Van Dyke, J. Inorg. nucl. Chem., **30**, 81 (1968).
167. E. W. Abel, D. A. Armitage, G. R. Willey, J. Chem. Soc., **1965**, 57.
168. H. Nöth, L. Meinel, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **349**, 225 (1967).
169. E. W. Abel, D. A. Armitage, J. Chem. Soc., **1964**, 3122.
170. E. W. Abel, D. V. Brady, Там же, **1965**, 1192.
171. М. В. Проскурнина, З. С. Новикова, И. Ф. Луценко, ДАН **159**, 619 (1964).
172. З. С. Новикова, М. В. Проскурнина, Л. И. Петровская, И. В. Богданова, Н. П. Галицкова, И. Ф. Луценко, ЖОХ, **37**, 2080 (1967).
173. А. Н. Несмеянов, И. В. Луценко, З. С. Крайц, А. П. Боковой, ДАН, **124**, 1251 (1959).
174. И. Ф. Луценко, З. С. Крайц, ЖОХ, **32**, 1663 (1962).
175. З. С. Новикова, А. Г. Голядкина, М. В. Проскурнина, И. Ф. Луценко, в кн.: Проблемы органического синтеза, «Наука», М. Л., 1965, стр. 302.
176. P. S. Magee, Tetrahedron Letters, **1965**, 3995.
177. M. P. Brown, H. B. Silver, Chem. a Ind., **1961**, 24.
178. J. R. Van Wazer, E. Fluck, J. Am. Chem. Soc., **81**, 6360 (1959).
179. E. Fluck, J. R. Van Wazer, L. Groenweghe, Там же, **81**, 6363 (1959).
180. J. R. Van Wazer, L. Maier, Там же, **86**, 811 (1964).
181. E. Fluck, F. L. Goldman, K. D. Rumpler, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **338**, 52 (1965).
182. R. Moedritzer, G. M. Burch, J. R. Van Wazer, Inorg. Chem., **2**, 1152 (1963).
183. M. Sander, Chem. Ber., **93**, 1220 (1960).
184. А. Е. Мышкин, В. П. Евдаков, ЖОХ, **38**, 1776 (1968).
185. E. Fluck, H. Binder, Inorg. a Nucl. Chem. Letters, **3**, 307 (1967).
186. P. C. Crofts, Quart. Rev., **12**, 341 (1958).
187. S. E. Frazier, R. P. Nielsen, H. H. Sisler, Inorg. Chem., **3**, 292 (1964).
188. Б. А. Арбузов, К. В. Никоноров, О. Н. Федорова, Г. М. Винокурова, З. Г. Шишова, ДАН, **91**, 817 (1963).
189. J. Michalski, T. Modro, A. Zweizak, J. Chem. Soc., **1961**, 4904.
190. K. Issleib, R. Lindner, Lieb. Ann. Chem., **699**, 40 (1966).
191. R. E. Montgomery, L. D. Quin, J. Org. Chem., **30**, 2393 (1965).
192. G. P. Sollott, E. J. Howard, Там же, **29**, 2451 (1964).
193. J. R. Beattie, M. Webster, J. Chem. Soc., **1965**, 3672.
194. E. N. Tsvetkov, D. I. Lobanov, N. M. Makhamatkhanov, M. I. Kabachnik, Tetrahedron, vol. **25**.
195. J. H. Letcher, J. R. Van Wazer, Topics in Phosphorus Chemistry, v. 5, Intern. Publ., N. Y., 1967, стр. 75.
196. J. R. Van Wazer, J. H. Letcher, Там же, стр. 169.
197. Б. И. Ионин, ЖОХ, **38**, 1659 (1968).

Институт органической
и физической химии
им. А. Е. Арбузова АН СССР,
Казань