

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 6

ИЮНЬ — 1975 г.

ТОМ XLIV

МОСКВА

ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД
ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ

УДК 541.67+546.18

СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА

В. В. Пеньковский

В обзоре обсуждаются работы по исследованию свободных радикалов и ион-радикалов, содержащих фосфор, приведены данные о геометрической и электронной структуре фосфинильных, фосфонильных, фосфоранильных радикалов и ион-радикалов соединений три-, тетра- и пентакоординированного фосфора. Рассмотрены основные типы радикальных реакций соединений фосфора и их механизм.

Библиография — 225 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	969
II. Фосфинильные радикалы	970
III. Фосфонильные радикалы	973
IV. Фосфоранильные радикалы	976
V. σ -радикалы с атомом фосфора в α - и β -положениях	987
VI. Катион-радикалы соединений фосфора	988
VII. Анион-радикалы соединений фосфора	991

I. ВВЕДЕНИЕ

Автоокисление белого фосфора — процесс, которому фосфор обязан своим названием — протекает по разветвленному радикально-цепному механизму¹. Автоокисление фосфина также является радикально-цепной реакцией². Тем не менее, свободные радикалы соединений фосфора долгое время оставались малоизученными, так как на первых этапах развития химии фосфора основное внимание исследователей было сосредоточено на изучении гетеролитических реакций. В 1945 г. Хараш с сотр.³ установили, что в реакции PCl_3 с октенем-1 участвуют свободные радикалы; несколько позже свободнорадикальный механизм был предложен для реакции соокисления PCl_3 и углеводов Соборовским с сотр.⁴. К началу 60-х годов значительное число реакций соединений фосфора рассматривались как свободнорадикальные^{5, 6}.

В 1961 г. Хорсфилд, Мортон и Уиффен⁷ обнаружили методом ЭПР ион-радикал PO_3^{2-} при гамма-облучении кристаллов $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. В дальнейшем с помощью метода ЭПР удалось обнаружить многие свободные радикалы, содержащие фосфор, и показать, что их образование действительно является промежуточной стадией ряда реакций. В настоящее время изучение свободных радикалов соединений фосфора и их роли в химических реакциях проводится интенсивно и в широком масштабе.

Свободные радикалы соединений фосфора можно разделить на три группы: фосфинильные $R_2\dot{P}$, фосфонильные $R_2PO\dot{O}$ и фосфоранильные $R_4\dot{P}$. Первой группе формально соответствуют аминильные радикалы, второй — иминоксильные или азотокисные; третья группа не имеет аналогов среди азотных радикалов. Кроме того, известны катион-радикалы фосфинов $R_3P^{\dot{+}}$ и их производные, а также анион-радикалы, содержащие трех- или четырехкоординированный фосфор. Ион-радикалы трехкоординированного фосфора по свойствам примыкают к фосфонильным радикалам, четырехкоординированного — к фосфоранильным.

II. ФОСФИНИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ

1. Генерирование

Генерирование фосфинильных радикалов возможно путем гомолитического разрыва связи $P-X$ при нагревании, облучении или отрыве заместителя X другим радикалом. Например, радикалы $PF_2\dot{P}$ генерируются при облучении ND_4PF_6 гамма-квантами⁸, облучении PF_3 электронами в матрице шестифтористой серы⁹ или XeF_6 ¹⁰, термической диссоциации P_2F_4 и PF_2H ^{11, 12} (при нагревании PF_3 их не удается получить) и при УФ-облучении PF_2H в матрице аргона¹². УФ-облучением PCl_3 при -196° получены радикалы $\dot{P}Cl_2$ ¹³, конденсацией паров PCl_3 или PBr_3 и лития в аргоне при -258° — радикалы $\dot{P}Cl_2$ и $\dot{P}Br_2$ ¹⁴, фотолизом P_2I_4 и PI_3 в гексане или циклогексане — радикалы $\dot{P}I_2$ ¹⁵.

Простейший фосфинильный радикал $\dot{P}H_2$ идентифицирован методом флеш-фотолиза^{16, 17}, $PF_2\dot{P}$ — методом масс-спектрометрии¹⁸, $\dot{P}Cl_2$ — методом ИК-спектроскопии¹⁴. Все указанные радикалы и ряд других фосфинильных радикалов изучены также методом ЭПР^{8-10, 12, 19-22}, параметры их спектров ЭПР сведены в табл. 1. Фосфинильные радикалы с алкильными группами у фосфора пока не удалось зафиксировать ни одним из физических методов.

2. Строение

Неспаренный электрон в радикале $\dot{P}H_2$ находится на p -орбитали фосфора, перпендикулярной плоскости связей; основное состояние радикала¹⁷ — B_1 , электронная конфигурация $KL (1a_1)^2 (1b_2)^2 (2a_1)^2 (1b_1)^1$. В $\dot{P}F_2$ неспаренный электрон находится на таких же p -орбиталях фосфора и фтора; это типичные π -электронные радикалы. Величины a_r в обоих ра-

ТАБЛИЦА 1

Параметры спектров ЭПР фосфинильных радикалов

Радикал	g -фактор	Тип расщепления	Константы изотропного расщепления, gc		Ссылки на литературу
			a_r	a_x	
$\dot{P}H_2$	2,0087	2×3	80	18	19
$\dot{P}F_2$	2,0108	2×3	36	60,5	8
	1,9952	2×3	47	65	12
	2,0020	2×3	84,6	32,6	10
	2,014	2×7	71	5	13
$\dot{P}HPh$		2	251		20
$\dot{P}Ph_2$	2,0036	2×4	12,0	5,8	21
$\dot{P}(OEt)_2$	2,002	2	78,5		22

дикалах, согласно наиболее надежным данным¹⁰, почти одинаковы (табл. 1). Поэтому делокализация неспаренного электрона в $\dot{\text{P}}\text{F}_2$ должна быть невелика, а наблюдаемые меньшие расщепления на ядрах ^1H и ^{19}F обусловлены σ - π -взаимодействием. Радикалы $\dot{\text{P}}\text{Cl}_2$ должны иметь аналогичные свойства. Спектры ЭПР PBr_2 и $\dot{\text{P}}\text{I}_2$ не изучены.

ИК-спектры $\dot{\text{P}}\text{Cl}_2$ и PBr_2 ¹⁴ показывают, что эти радикалы нелинейны; согласно расчету нормальных колебаний, валентный угол в обоих радикалах близок к 120° , а силовые константы связей $\text{P}-\text{X}$ примерно те же, что и для молекул PCl_3 и PBr_3 . Таким образом, и в этих случаях стабилизация радикала посредством делокализации неспаренного электрона на атомы галоидов должна быть невелика.

Килкаст и Томсон²³ провели расчет равновесной геометрии и распределения спиновой плотности в простейших радикалах фосфора неограниченным методом Хартри — Фока в приближении ППДП/2; величины валентных углов и длин связей находились путем минимизации полной энергии. Результаты расчета фосфинильных радикалов представлены в табл. 2. Спиновая плотность в $\dot{\text{P}}\text{F}_2$ и $\dot{\text{P}}\text{Cl}_2$, как и следовало ожидать, сосредоточена преимущественно на p -орбитали фосфора. Соответственно электроны, участвующие в образовании связей, заметно смещены к атомам лигандов; например, заряды на атомах фтора равны $-0,26$. Из-за отталкивания этих зарядов валентный угол в $\dot{\text{P}}\text{F}_2$ больше, чем в $\dot{\text{P}}\text{H}_2$. Связи удлинены по сравнению с исходными фосфинами. Сравнение расчета²³ с экспериментальными данными ЭПР показывает, что величины a_r , найденные в работах^{8, 12}, ошибочны.

Неэмпирический расчет $\dot{\text{P}}\text{F}_2$ со включением в базисный набор $3s$ -, $3p$ -орбиталей фтора и $3d$, $4s$, $4p$ -орбиталей фосфора подтверждает этот вывод²⁴. Равновесная геометрия $\dot{\text{P}}\text{Cl}_2$, рассчитанная в²³, не вполне надежна, так как, по-видимому, не отвечает действительному минимуму полной энергии.

Радикал $\text{Ph}\dot{\text{P}}\text{H}$ отличается исключительно высокой константой a_r ; причины этой аномалии не выяснены. Понижение величины a_r в $\dot{\text{P}}\text{Ph}_2$ обусловлено делокализацией спиновой плотности по радикалу. Вон и Ван²⁴ предполагают, что она делокализована лишь на одном фенильном кольце, где протоны в орто- и пара-положениях эквивалентны; однако такая интерпретация наблюдаемого спектра довольно спорна.

3. Превращения фосфинильных радикалов

Все фосфинильные радикалы, особенно содержащие алкильные группы, очень нестабильны.

Пеллон²⁵, определяя константы скорости переноса цепи для фосфинов в реакциях полимеризации стирола и метилметакрилата, установил следующий ряд устойчивости фосфинильных радикалов: $\text{Ph}\dot{\text{P}}\text{H} > (\text{NCCCH}_2\text{CH}_2)_2\dot{\text{P}} > \text{C}_8\text{H}_{17}\dot{\text{P}}\text{H} \approx \text{NCCCH}_2\text{CH}_2\dot{\text{P}}\text{H}$.

ТАБЛИЦА 2

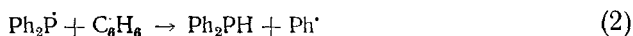
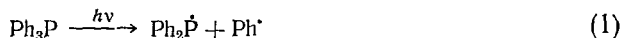
Распределение спиновой плотности и равновесная структура фосфинильных радикалов²³

Радикал	Спиновая плотность на $3p_z$ — АОР	$\angle \text{XPX}$	$R_{\text{PX}}, \text{\AA}$
$\dot{\text{P}}\text{H}_2$	1,000	$91,5^\circ$ *	1,52
$\dot{\text{P}}\text{F}_2$	0,937	112°	1,73
$\dot{\text{P}}\text{Cl}_2$	0,718	140°	1,95

*) Эксперимент¹⁷: $\angle \text{HPH} = 91,7^\circ$, $R_{\text{PH}} = 1,429 \text{\AA}$.

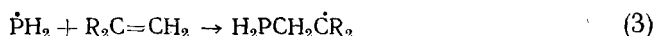
Для фосфинильных радикалов характерны два типа реакций: 1) отрыв атома от соседней нейтральной молекулы; 2) присоединение к кратной связи.

Реакции отрыва атома (чаще всего водорода) обычно протекают при взаимодействии радикала с растворителем, например, при фотолизе трифенилфосфина в бензоле в атмосфере азота²⁶:



Для реакций $\dot{\text{P}}\text{R}_2$ со спиртами предлагались различные механизмы²⁶⁻²⁸. Вон и сотр.²⁹ установили, что она также протекает по схеме отрыва атома водорода от α -углеродного атома молекулы спирта (но не от гидроксильной группы, как показано в опытах с MeOD). Дифенилфосфин частично окисляется в дифенилфосфиноксид. Данные о наличии в продуктах реакции алкилдифенилфосфина²⁶ и солей фосфония²⁷ не подтвердились²⁹.

Наиболее распространены и изучены реакции присоединения фосфинильных радикалов к двойным связям. Так, реагирует, например, $\text{R}\dot{\text{N}}_2$ с олефинами при УФ-облучении или нагревании до 80—100° смеси RN_3 , олефина и перекиси бензоила⁵:



Образующийся радикал реагирует с другой молекулой RN_3 :



Молекула фосфина может затем дать радикал $\text{H}\dot{\text{P}}\text{CH}_2\text{CHR}_2$, который также присоединяется к молекуле олефина; продуктами реакции являются смеси первичных, вторичных и третичных фосфинов. Реакция присоединения фосфинильных радикалов обратима, так как в присутствии PhRN_2 , $n\text{-Bu}_2\text{PN}$ и $\text{R}\text{N}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ и азо-*бис*-изобутиронитрила при 70° происходит *цис-транс*-изомеризация бутена-2³⁰.

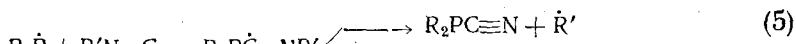
Аналогично протекают реакции RN_3 , $\text{R}\text{N}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ и $\text{RN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$ с циклогексеном³¹, фенилфосфина с аллиламином, аллилацетатом и 2-метил-5-винилпиридином³² и RN_3 с фторолефинами³³, причем фосфонильный радикал всегда присоединяется к тому атому углерода, который менее замещен. Кинетическое исследование³⁴ реакции тетрафторэтилена с избытком диметилфосфина в газовой фазе при 212—288° показало, что она инициируется путем бимолекулярного отрыва атома водорода от молекулы диметилфосфина и протекает далее по свободнорадикальному цепному механизму в соответствии со схемами (3) и (4); обрыв цепи происходит за счет рекомбинации диметилфосфинильных радикалов.

Если исходный фосфин является ненасыщенным, то реакция присоединения фосфинильных радикалов к двойной связи может быть модифицирована: ее продуктами будут теломеры и полимеры с атомами фосфора в цепи. Так полимеризуется, например, фенилаллилфосфин при УФ-облучении⁵.

Механизм реакций PCl_2 с олефинами в принципе должен быть аналогичным³. В действительности выход продуктов присоединения PCl_2 к олефинам низок; образуются высококипящие продукты³⁵. По-видимому, реакция в основном протекает по иному механизму (см. раздел IV). Различие в поведении $\text{R}\dot{\text{N}}_2(\text{PAlk}_2, \text{Ar}\dot{\text{P}}\text{N})$ и PCl_2 , вероятно, обуслов-

лено тем, что процесс, идущий с разрывом связи P—H и присоединением PH_2 , экзотермичен (разрыв связи P—H вместо связи C—H дает выигрыш энергии ~ 13 ккал/моль), а соответствующая реакция для PCl_3 термонейтральна⁵. Эти соображения подтверждаются отсутствием радикалов $\dot{\text{P}}\text{F}_2$ при термоллизе PF_3 ¹².

Фосфинильные радикалы могут также присоединяться к связи C=N; известна реакция диэтилфосфина и дифенилфосфина с изонитрилами (инициатор — азо-бис-изобутиронитрил)³⁶.



(6)

Схема (5) предпочтительнее, если $\text{R}'=\text{CH}_2\text{Ph}$ или *трет.*-Bu, схема (6) — если это иной алкильный радикал.

Наконец, фосфинильные радикалы могут присоединяться к тройным углерод-углеродным связям; например, $\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ и $\text{PH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$ взаимодействуют по радикальному механизму с гептином-1³².

III. ФОСФОНИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ

1. Генерирование

Радикалы $(\text{MeO})_2\dot{\text{P}}\text{O}$ и $(\text{EtO})_2\dot{\text{P}}\text{O}$ обнаружены методом ЭПР при рентгеновском облучении монокристаллов диметил- и диэтилфосфита³⁷; основным процессом в этом случае является селективный гомолиз, так что образуются лишь два типа радикалов, равномерно распределенных по кристаллу. $(\text{EtO})_2\dot{\text{P}}\text{O}$ можно генерировать и УФ-облучением триэтилфосфита при -196° вначале происходит гомолитический разрыв связи O—C с образованием радикала $(\text{EtO})_2\dot{\text{P}}\text{O}$, который затем переходит в $(\text{EtO})_2\dot{\text{P}}\text{O}^{\cdot}$ ³⁸.

Дэвис, Гриллер и Робертс³⁹ получили радикалы $(\text{RO})_2\dot{\text{P}}\text{O}$, $\text{R}=\text{Me}$, Et, *i*-Pr и *n*-Bu, путем УФ-облучения растворов соответствующих фосфитов в перекиси ди-*трет.*-бутила. Если действовать на фосфиты $\text{TiCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, то получаются не фосфинильные радикалы, а продукты разрыва связи C—H в одной из алкильных групп. Таким образом, разрыв связи C—H происходит медленнее, чем разрыв связи P—H.

При низкотемпературном гамма-облучении триметилфосфата также образуются фосфинильные радикалы $(\text{MeO})_2\dot{\text{P}}\text{O}$ ⁴⁰, по-видимому, вследствие отщепления аниона MeO^- от первичного анион-радикала $(\text{MeO})_3\text{PO}^{\cdot-}$ (см. раздел VII). В гамма-облученном POCl_3 методом ЭПР обнаружен радикал $\dot{\text{P}}\text{OCl}_2$ ⁴¹, в облученной дифенилфосфинистой кислоте — $\text{Ph}_2\dot{\text{P}}\text{O}$ ⁴²; в облученном триметилфосфиноксиде — $\text{Me}_2\dot{\text{P}}\text{O}$ ⁴³.

2. Строение

В табл. 3 приведены *g*-факторы фосфонильных радикалов, константы расщепления на ядрах ^{31}P и спиновые плотности ρ_s и ρ_p на 3*s*- и 3*p*-орбиталях фосфора. Как видно, последние довольно значительны, так что неспаренный электрон не локализован на атоме кислорода; это подтверждается различием спектров ЭПР радикалов $(\text{EtO})_2\dot{\text{P}}\text{O}$ и $(\text{EtO})_2\dot{\text{P}}\text{O}^{\cdot}$ ³⁹. За исключением $\text{Me}_2\dot{\text{P}}\text{O}$ в твердой фазе, расщепления на протонах не наблюдается, хотя в радикале $\text{Ph}_2\dot{\text{P}}\text{O}$ спиновая плотность, несомненно, де-

ТАБЛИЦА 3

Параметры спектров ЭПР фосфонильных радикалов

Радикал	g-Фактор	$a_{\text{нзо}} (^{31}\text{P}), \text{ гс}$	e_s	e_p/e_s	Ссылки на литературу
$(\text{MeO})_2\dot{\text{P}}\text{O}$		684	0,188	2,86	37
	2,004	700	0,192		39
	2,005	691	0,190		40
$(\text{EtO})_2\dot{\text{P}}\text{O}$		671	0,184	2,98	37
	2,032	762	0,209		38
	2,005	687	0,189		39
$(\text{EtO})_2\text{P}^+\text{O}^-$	2,021	445	0,122		38
$(i\text{-PrO})_2\dot{\text{P}}\text{O}$	2,004	685	0,188		39
$(n\text{-BuO})_2\dot{\text{P}}\text{O}$	2,005	688	0,189		39
$\text{Cl}_2\dot{\text{P}}\text{O}$	2,002	759*	0,209	1,6	41
$\text{Ph}_2\dot{\text{P}}\text{O}$	2,0036	390	0,107	5,6	42
$\text{Me}_2\dot{\text{P}}\text{O}$	2,005	375**	0,103	7,6	43

* $a_{\text{нзо}} (^{35}\text{Cl}) = 18 \text{ гс}$.** при -196° ; $a(\text{H}) = 19 \text{ гс}$.

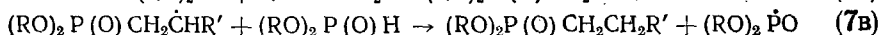
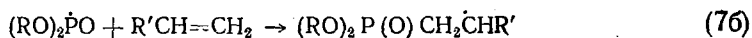
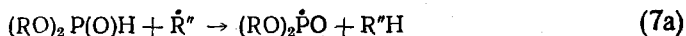
локализуется на фенильных кольцах. По величинам можно заключить, что фосфонильные радикалы неплоские^{37, 42}, но более точных сведений об их структуре нет.

При взаимодействии радикалов *трет.*-BuO \cdot и VzO \cdot с диалкилфосфитами была впервые обнаружена химическая поляризация ядер (ХПЯ) ^{31}P ⁴⁴. Это явление было использовано как метод исследования генерации и дальнейших превращений фосфонильных радикалов из алкилфосфитов при термическом разложении дициклогексилпероксидкарбоната (ДЦП) и перекиси дилаурила (ДЛП)⁴⁵⁻⁴⁸, ди-*трет.*-бутилперекиси^{45, 47}, УФ-фотолизе альдегидов и кетонов^{44, 46} или фенилазотрифенилметана⁴⁷. Во всех этих реакциях образуются фосфонильные радикалы вследствие отрыва атома водорода от молекулы фосфита; предположение о «прилипании» радикалов из ДЦП и ДЛП к связям P=O и образовании радикалов типа (RO)PH(OMe) $_2\text{O}^\cdot$, сделанное в работе⁴⁶, опровергнуто в⁴⁷. При УФ-фотолизе фенилазотрифенилметана фосфонильные радикалы рекомбинируются с фенильными и трифенилметильными радикалами в синглетных радикальных парах с образованием фосфонатов⁴⁷; аналогично протекают и другие реакции^{45, 47}. При термическом разложении перекиси бензоила в присутствии 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-N-оксида или толуола наблюдается ХПЯ ^{31}P в продуктах превращения фосфонильных радикалов, вышедших из клетки⁴⁵. Реакции диметилфосфита с перекисями квази-первого порядка; энергии активации реакции с ДЦП равна 29,5 ккал/моль, с ДЛП — 33 ккал/моль⁴⁸.

Фосфонильные радикалы относительно стабильны при температурах от -50 до -10° . Реакция отрыва атома от соседних молекул для них, по-видимому, более характерны, чем для фосфинильных радикалов. Например, они при -28° легко отрывают атом брома от EtBr, *трет.*-BuBr, PhCH $_2$ Br и CH $_2$ -CHCH $_2$ Br, не присоединяясь в последнем случае к двойной связи; отрыв атома Cl происходит труднее и наблюдается лишь для *трет.*-BuCl. Во всех случаях отрыв галоида подтвержден спектрами ЭПР соответствующих алкильных радикалов³⁹. Фосфонильные радикалы могут также отрывать атом H от молекулы исходного фосфита, порождая

радикально-цепную реакцию, но этот процесс идет медленнее, чем отрыв атома брома.

К олефинам ^{49, 50} фосфонильные радикалы присоединяются подобно фосфинильным.



Реакции протекают при 100—110° с выходами 55—75% ⁵. Описано присоединение фосфонильных радикалов к ацетилену ⁵¹ и ненасыщенным силанам ⁵². Полимеризация монобутилового эфира винилфосфинистой кислоты тоже идет с участием фосфонильных радикалов, так как инициируется азо-бис-изобутиронитрилом или нагреванием, а ИК-спектры указывают на гетероцепное строение фосфоруглеродного полимера ⁵³. По-видимому, процесс протекает в основном по схеме реакции полиприсоединения.

Восстановление солей арилдиазония фосфорноватистой кислотой до ароматических углеводородов проходит по радикально-цепному механизму ⁵⁴. При инициировании цепи к арильному остатку переходит водород из связи P—H ⁵⁵; образующиеся радикалы H₂ \dot{P} O₂, вероятно, относятся к типу фосфонильных. Грагеров и сотрудники ⁵⁶ установили, что процесс инициирования имеет второй порядок по кислоте; в ходе процесса наблюдается химическая поляризация фенольных протонов, по-видимому, в синглетных радикальных парах PhN₂·H₂PO₂.

В отличие от фосфинильных, фосфонильные радикалы не отрывают атом водорода от ароматического цикла, а присоединяются к нему. Так, радикалы (EtO)₂ \dot{P} O, генерированные при нагревании диэтилфосфоната с перекисью ди-трет-бутила, присоединяются к метилбензоату в паре положение; выход 65% ⁵, к антрацену и фенантрину в положение 9, к нафталину и карбазолу с образованием смеси изомеров и к дибензфурану ⁵⁷. С пиридином и ферроценом реакция не идет.

Б. А. Арбузов и Катаева ⁵⁸ доказали методом ЭПР образование трифенилметильных радикалов в реакции трифенилбромметана с NaOP(OEt)₂. Триарилхлорметаны в этой реакции также дают свободные радикалы ⁵⁹. Очевидно, вместе с ними образуются фосфонильные радикалы, но их не удается обнаружить из-за быстрой рекомбинации.

Левин и сотр. ^{45, 47} изучали процессы рекомбинации фосфонильных радикалов методом ХПЯ ³¹P. Продукты рекомбинации — субфосфаты (RO)₂P—P(OR)₂; в тех и других

наблюдается ХПЯ ³¹P, причем для четырехкоординированного фосфора отмечен мультиплетный эффект (E/A). Следовательно, фосфонильные радикалы амбидентны: они могут рекомбинироваться и по фосфору, и по кислороду. Этот вывод подтверждается изомеризацией гипофосфатов при 180° в субфосфаты ⁶⁰. Рекомбинация фосфонильных радикалов происходит в синглетных радикальных парах.

При взаимодействии флуоренилидентрифенилфосфорана с натрием происходит отщепление фенолята, и образуется радикал (I); трифенилфосфазофенил с натрием, по-видимому, дает радикал Ph₂ \dot{P} =NPh по той же схеме ⁶¹. Оба радикала являются формальными аналогами фосфинильных, со связью P=C или P=N вместо P=O.

IV. ФОСФОРАНИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ

1. Генерирование

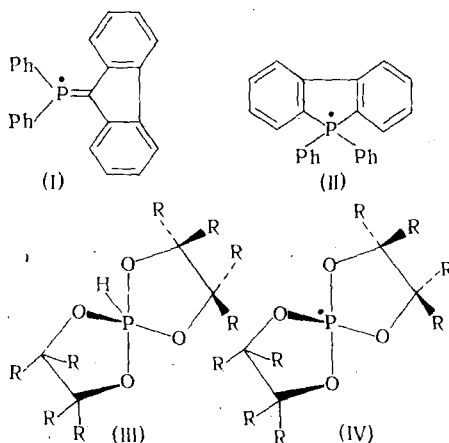
Существуют три основных метода генерирования фосфоранильных радикалов: разрыв связи $P-X$ в соединениях пентавалентного фосфора, одноэлектронное восстановление солей фосфония и присоединение радикалов к соединениям трехвалентного фосфора.

Пентафенилфосфор способен диссоциировать на радикалы $\dot{P}Ph_4$ и \dot{Ph} ⁶². Разуваев и Осанова⁶³ установили, что в хлороформе и четыреххлористом углероде продуктами реакции являются PPh_4Cl и бензол, а в пиридине — фенилдифениленфосфин. Разуваев, Петухов и Осанова⁶⁴ показали с применением дейтериевой метки, что фенильная группа уходит из аксиального и экваториального положения молекулы PPh_5 с одинаковой легкостью. При изучении распада $Ph_4PC_6^{14}H_5$ и $Ph_4PC_6D_5$ в бензоле и пентафенилфосфора в бензоле (D_6) те же авторы⁶⁵ установили, что образование $\dot{P}Ph_4$ происходит преимущественно «в клетке»: доля выхода свободных радикалов в объем составляет 5—6%. Скорость их выхода, определенная в работе⁶⁶ путем фиксации дифенилпикрилгидразилом и дифенилпикрилгидразином, равна $2,4 \cdot 10^{12}$ частиц/сек. мл.

Для пентафторида фосфора и его производных гомолитический разрыв связи $P-F$ нехарактерен. Сообщения^{67, 68} о генерировании PF_4 при гамма-облучении кристаллов NH_4PF_6 или порошков KPF_6 ошибочны (см. раздел VII). Образование радикала \dot{PCl}_4 при разрыве связи $P-Cl$ в молекуле PCl_5 непосредственно не наблюдалось, но реакции PCl_5 с олефинами и алканами⁶⁹ протекают через эту стадию; в первом случае образуется фосфоран $Cl_4PCH_2CH_2R$, во втором — PCl_3 , HCl и хлористый алкил.

Бис-(2,2'-бифенилен)фосфоран разлагается в бензоле при комнатной температуре с образованием фосфоранильного радикала (II)⁷⁰, в котором неспаренный электрон, по-видимому, делокализован по π -электронной системе ($a_p = 17,9$ гс). При действии *трет.*-бутоксильных радикалов на спирофосфораны (III) образуются спирофосфоранильные радикалы (IV)^{71, 72}, см. схему А.

Схема А

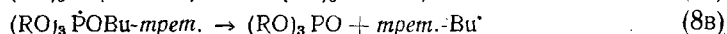
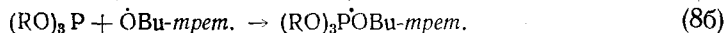


Катодное восстановление солей фосфония приводит к образованию фосфоранильных радикалов, которые распадаются с отщеплением одного

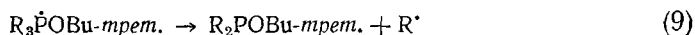
из лигандов и сохранением конфигурации⁷³. Скорость отщепления лиганда уменьшается в ряду: бензгидрил > бензил > циннамил > оксиметил > аллил > β -оксиэтил > *трет.*-бутил > изопропил > *n*-бутил > этил > фенил > метил. Одноэлектронный механизм восстановления солей фосфония с образованием фосфоранильных радикалов подтвержден полярографическим методом в работе⁷⁴.

Несмеянов и сотр.⁷⁵ установили, что одноэлектронное восстановление тетрафенилфосфонийбромидов в радикал $\dot{\text{PPh}}_4$ может происходить при действии алкиллития; образование радикалов подтверждено методом ЭПР. Дальнейшее превращение радикалов $\dot{\text{PPh}}_4$ зависит от типа иона-донора электрона; продуктами реакции могут быть трифенилфосфин, фенилдифенилфосфин или даже трифенилфосфазофенил (в реакции с *n*-бутиламидом лития).

Образование фосфоранильных радикалов из соединений трехвалентного фосфора постулировалось еще в 50-х годах Камаем и Харрасовой⁷⁶ для реакции смешанных алкилфосфитов с CCl_4 , Рамиресом и Мак-Келви⁷⁷ для реакции трифенилфосфина с бромформом при УФ-облучении и Уоллингом⁷⁸⁻⁸⁰ для реакций фосфитов и третичных фосфинов с радикалами $\text{RO}\cdot$ или $\text{RS}\cdot$. Обзор двух последних типов реакций сделан в работе⁸¹. Уоллинг и Рабинович⁷⁹ предложили следующий механизм реакции триалкилфосфита с перекисью ди-*трет.*-бутила:



Стадия (8в) получила название β -распада. Трифенилфосфин взаимодействует с *трет.*-бутоксильными радикалами по той же схеме⁸⁰. Однако, при реакции трибутилфосфина с перекисью ди-*трет.*-бутила 80% продуктов реакции составляет дибутиловый эфир *трет.*-бутилфосфиновой кислоты и лишь 20% — трибутилфосфиноксид⁸². Таким образом, возможен и другой путь превращения фосфоранильных радикалов — α -распад:



Образование дискретных фосфоранильных радикалов по схеме (8б) было подтверждено различными методами. Бентруд и Вилесек⁸³ показали с применением изотопной метки ^{14}C , что этот процесс необратим; кроме того, он стереоспецифичен⁸⁴. Левин и сотр.^{45, 85, 86} обнаружили отрицательную химическую поляризацию ядер (ХПЯ) ^{31}P трибутил- и трифенилфосфата в реакциях соответствующих фосфитов с *трет.*-бутоксильными радикалами, что однозначно доказывает образование фосфатов из синглетных радикальных пар, в которые входят фосфоранильные радикалы. При фотолизе системы триэтилфосфит — трихлорбромметан⁸⁶ наблюдается отрицательная ХПЯ ^{31}P обоих возможных продуктов распада фосфоранильных радикалов — $\text{CCl}_3\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ и $\text{BrP}(\text{O})(\text{OEt})_2$, а также триэтилфосфита, в соответствии с возможностью α -распада.

Наконец, фосфоранильные радикалы, полученные из соединений трехвалентного фосфора, были прямо обнаружены методом ЭПР. При облучении PF_3 , PCl_3 , MePCl_2 , Me_2PCl и PH_3 в твердых матрицах наблюдались спектры ЭПР $\dot{\text{R}}\text{F}_4$ ^{9, 10}, $\dot{\text{R}}\text{Cl}_4$ ¹³, $\text{Me}_n\text{PCl}_{4-n}$ ¹³ ($n=1,2$) и $\dot{\text{R}}\text{H}_4$ ⁸⁷. Кочи и Красик⁸⁹⁻⁹¹ идентифицировали методом ЭПР фосфоранильные радикалы при низкотемпературном фотолизе *трет.*-бутилперекиси в присутствии фосфина, моно-, ди- и триметилфосфинов и установили, что они

ТАБЛИЦА 4

Параметры спектров ЭПР радикалов $\dot{P}X_4$, $\dot{P}X_3OR$ и $\dot{P}X_2(OR)_2$

Радикал	g -Фактор	Константа изотропного расщепления, gc			Ссылки на литературу
		a_p	a_{X_a}	a_{X_e}	
$\dot{P}F_4$	2,0033	1330 1391	282 360	59 (2F) ≤ 45 (2F)	9 10
$\dot{P}O_2F_2$	2,0100	93,8	52,5	—	88
$\dot{P}O_2Cl_2$	2,017	44	4,5	—	41
$\dot{P}H_4$	2,002	973,8	21	21	87
$\dot{P}Cl_4$	2,013	1214	62	7 (2Cl)	13
$Me\dot{P}Cl_3$	2,000	1077			13
(<i>трет.</i> -BuO) $EtO\dot{P}Cl_2$	2,011	1145	34,1		98
(<i>трет.</i> -BuO) $Me\dot{P}Cl_2$	2,010	1023	30,9		98
(<i>трет.</i> -BuO) $Et\dot{P}Cl_2$	2,010	1003	31,3		98
(<i>трет.</i> -BuO) $Et_2\dot{P}Cl$	2,008	794	38,9		98
$Me_3\dot{P}OH$	2,009	611,3			40
(<i>трет.</i> -BuO) $\dot{P}H_3$		626,7	139,6	10,8 (2H)	91
(<i>трет.</i> -BuO) $\dot{P}H_2Me$		631,5	139,6	9,76 (H) 4,05 (3H)	91
(<i>трет.</i> -BuO) $\dot{P}HMe_2$		631,4	142,6	3,45 (6H)	91
(<i>трет.</i> -BuO) $\dot{P}Me_3$		618,7	4,6	2,8 (6H)	91
(<i>трет.</i> -BuO) $_2$ $\dot{P}H_2$		672,5	—	0,6	91
(<i>трет.</i> -BuO) $_2$ $\dot{P}HMe$		703,3	—	6,84 (H) 3,15 (3H)	91
(<i>трет.</i> -BuO) $_2$ $\dot{P}Me_2$		713,7*		2,5 (6H)	91
(<i>трет.</i> -BuO) $_2$ $\dot{P}Et_2$		712,4** 713,9		2,3 (4H) 2,3 (4H)	91 91
$i-Pr_3\dot{P}(OBu-трет.)_2$		705		2,3 (4H)	95
$Et_2\dot{P}(OBu-трет.)_2$		714,6 707		1,7 (2H) 2,3 (4H)	91 95

* Из Me_2PH . ** Из Me_3P .

ТАБЛИЦА 5

Параметры спектров ЭПР радикалов $(R'O)_2$ $(R''O)$ $\dot{P}R^{94,98}$

R	R'	R''	Растворитель	g -Фактор	a_p , gc
Me	Me	Me	Циклопентан	2,003	783,1
Me	Et	Et	Гексан	2,003	784,3
Me	<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Pr	Циклопентан	2,004	786,7
Me	<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Bu	Циклопентан	2,004	787,4
Me	<i>трет.</i> -Bu	<i>трет.</i> -Bu	Циклопентан	2,004	789,2
Me	Неопентил	Неопентил	Гексан	2,004	884,0
Me	цикло- C_5H_9	цикло- C_5H_9	Гексан	2,003	803,1
Me	Me	цикло- C_5H_9	Гексан	2,004	795,8
Me	Et	цикло- C_5H_9	Гексан	2,003	785,3
Me	Et	цикло- C_5H_9	Гексан	2,003	789,9
Me	Et	Бензил	Гексан	2,003	791,2
Cl	Et	<i>трет.</i> -Bu	Циклопентан	2,009	1037
Cl	$(CH_2)_2$	<i>трет.</i> -Bu	Циклопропан	2,010	1034
Cl	$(CH_2)_3$	<i>трет.</i> -Bu	Циклопропан	2,010	1033

быстро переходят во вторичные радикалы, содержащие две *трет.*-бутоксильные группы и устойчивые в течение нескольких минут.

На устойчивость первичных фосфоранильных радикалов заметно влияет пространственная затрудненность атома фосфора. Например, при взаимодействии *трет.*-бутоксильных радикалов с триметилфосфином образуются фосфоранильный и метильный радикалы (α -распад), а с триэтилфосфином — только этильный^{22, 91}.

Дэвис, Гриллер и Робертс⁹²⁻⁹⁴ зарегистрировали спектры ЭПР большого числа радикалов, полученных из триалкилфосфитов по схеме (8а, б). Образование фосфоранильных радикалов при взаимодействии *трет.*-бутоксильных радикалов с PEt_3 , Et_2POEt и $\text{EtP}(\text{OEt})_2$ подтверждено методом ЭПР в работе⁹⁵, с *N,N*-диметиламидами кислот трехвалентного фосфора — в работах^{96, 97}, с хлорфосфинами и хлорфосфитами — в работе⁹⁸. Согласно данным⁹³, метильные и *n*-бутильные радикалы не взаимодействуют с триалкилфосфитами; в работе⁹⁴ при разложении азотметана в приеутствии алкилфосфитов при -70° наблюдались спектры ЭПР радикалов $(\text{RO})_2(\text{R}'\text{O})\text{PMe}$, но процесс их образования, по-видимому, обратим.

2. Строение

Параметры спектров ЭПР фосфоранильных радикалов приведены в табл. 4—5. В спектрах ЭПР PF_4 константы сверхтонкого расщепления на двух парах ядер ^{19}F различны^{9, 10}. Следовательно, PF_4 должен быть структурным аналогом фосфорана PF_4H ⁹⁹ и иметь структуру тригональной бипирамиды с двумя атомами фосфора в аксиальном и двумя — в

ТАБЛИЦА 6

Геометрия фосфоранильных радикалов по данным квантовохимических расчетов

Радикал	Валентные углы, град.			Межатомные расстояния, Å			Ссылки на литературу
	α	β	γ	a	b	c	
PH_4	162	97	—	1,42*	1,42*	—	87
PF_4	174 \pm 5	109 \pm 9	—	—	—	—	101
	140	106	—	1,73*	1,73*	—	23
	140,6	105,6	—	1,727	1,722	—	102
PCl_4^{**}	180	104	—	1,95	1,95	—	23
PH_2OH	173,5	98	104,4	1,552 (P—H)	1,519	1,032	102
				1,730 (P—O)			
$\text{PH}_2(\text{OH})_2$	174,1	103,1	131,4	1,730	1,532	1,035	102
PH_3O^-	178,5	95	—	1,565 (P—H)	1,542	—	102
				1,760 (P—O)			

* Принято.

** Локальный минимум; ошибки при минимизации.

экваториальном положении; орбиталь неспаренного электрона содержит значительный вклад *s*-орбитали фосфора, подобно σ -орбитали связи P—H в фосфоране. Эта модель подтверждается найденной в работе¹⁰⁰ линейной корреляцией между константами a_P PF_4 , спирофосфоранильных и фосфонильных радикалов и константами спин-спинового взаимодействия $^1J_{\text{PH}}$ в спектрах ЯМР соответствующих фосфоранов:

$$a_P = 1,52 \, ^1J_{\text{PH}} - 350$$

Хигути¹⁰¹ провел квантовохимический расчет $\dot{\text{P}}\text{F}_4$ методами валентных связей и молекулярных орбиталей в приближении Гофмана: из сопоставления структурных параметров и рассчитанных величин спиновой плотности следует, что валентные углы в $\dot{\text{P}}\text{F}_4$ почти совпадают с таковыми в PF_4H . В работах^{23, 102} проведена оптимизация межатомных расстояний и валентных углов $\dot{\text{P}}\text{F}_4$ в рамках неограниченного метода Хартри — Фока (приближение ПДП/2) и установлено, что тригонально-бипирамидальная структура $\dot{\text{P}}\text{F}_4$ несколько искажена (схема Б.

Схема Б

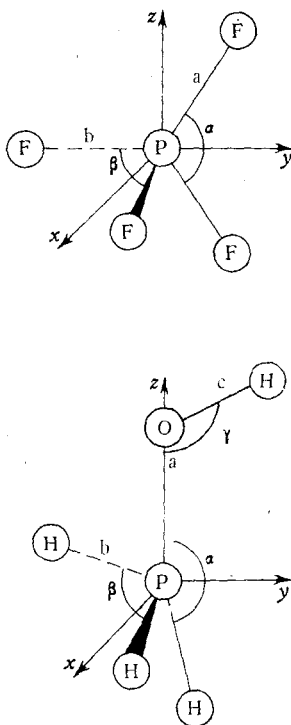
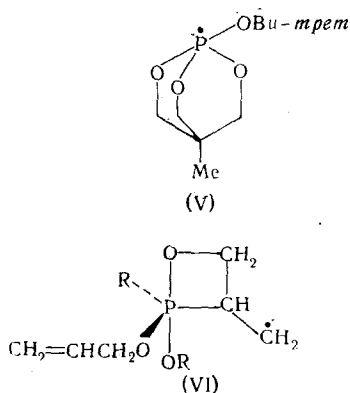


табл. 6) из-за сильного отталкивания зарядов на атомах фтора. Расчет показывает, что орбиталь неспаренного электрона $\dot{\text{P}}\text{F}_4$ образована преимущественно s -орбиталью фосфора и p_z -орбиталями аксиальных атомов фтора; некоторый вклад вносит d_{z^2} -орбиталь фосфора. Вычисленное значение s -орбитальной спиновой плотности на атоме фосфора поэтому весьма велико и хорошо согласуется с экспериментом^{9, 10}. Однако, различие s -спиновых плотностей на аксиальных и экваториальных атомах фтора получается гораздо меньше, чем следует из данных ЭПР^{9, 10}; полное спиновое проектирование не устраняет этого расхождения¹⁰². Вероятно, повышение констант расщепления на аксиальных ^{19}F объясняется спиновой поляризацией за счет высокой спиновой плотности на $2p_z$ -орбиталях.

В спектрах ЭПР $\text{H}_3\text{POVi-трет.}$, $\text{MePn}_2\text{OVi-трет.}$ и $\text{Me}_3\text{POVi-трет.}$ также наблюдается неэквивалентность лигандов⁹¹, так что и эти радикалы должны иметь структуру тригональной бипирамиды, близкую к

структуре соответствующих фосфоранов. *Трет.*-бутоксильная группа должна занимать аксиальное положение, а метильная в $\text{Me}\dot{\text{P}}\text{H}_2\text{OVi-трет.}$ — экваториальное, согласно правилу Мюттерти¹⁰³. Константа сверхтонкого расщепления a_r в этих радикалах вдвое ниже, чем в $\dot{\text{P}}\text{F}_4$, что указывает на уменьшение s -характера орбитали неспаренного электрона. Это явление вначале связывали с искажением тригонально-бипирамидальной структуры радикалов за счет уменьшения электроотрицательности лигандов^{92–94}. Однако даже не вполне строгий расчет H_3POMe методом ППДП/2¹⁰⁴ приводит к заключению, что равновесная структура этого радикала очень близка к тригонально-бипирамидальной. Проведенный недавно¹⁰² расчет оптимальной геометрической структуры радикалов $\dot{\text{P}}\text{H}_3\text{OH}$ и $\dot{\text{P}}\text{H}_2(\text{OH})_2$ неограниченным методом Хартри — Фока в приближении ППДП/2 показал, что вывод^{92–94} ошибочен: в обоих радикалах угол между аксиальными лигандами близок к 180° (см. табл. 6). Рассчитанные величины спиновой плотности на аксиальных и экваториальных атомах водорода в $\dot{\text{P}}\text{H}_3\text{OH}$, в противоположность расчету $\dot{\text{P}}\text{F}_4$, резко различны; применение спинового проектирования дает величины, очень близкие к экспериментальным данным для $\dot{\text{P}}\text{H}_2\text{OVi-трет.}$

Схема В



$\text{R} = \text{трет-БуО}, \text{EtO}, \text{Me}$

$\text{R}' = \text{CH}_2=\text{CHCH}_2$

Структура $\dot{\text{P}}\text{H}_4$, согласно расчету⁸⁷, тоже близка к неискаженной тригональной бипирамиде; наблюдаемая в спектре ЭПР $\dot{\text{P}}\text{H}_4$ эквивалентность атомов водорода объяснена тем, что энергетический барьер перехода в конфигурацию симметрии C_{3v} очень низок — около 6 ккал/моль.

В свете этих данных предположение о тетраэдрической структуре радикала $\dot{\text{P}}\text{R}_4$, выдвинутое в работе⁶⁴, будет правильно лишь при условии, что взаимодействие атома фосфора с фенильными кольцами способно существенно изменить геометрическую структуру фосфоранильного радикала. Такая возможность не исключена; Бук и сотр.¹⁰⁵ обнаружили, что в спектре ЭПР радикала $\text{Ph}\dot{\text{P}}(\text{OMe})_2\text{OVi-трет.}$, полученного при низкотемпературном взаимодействии диметилфенилфосфоната с *трет.*-бутоксильными радикалами, $a_r = 9,7 \text{ гс}$ (на два порядка ниже, чем обычно, см. табл. 4—5), и объяснили этот факт переходом радикала в тетраэдрическую конфигурацию с сосредоточением почти всей спиновой плотности на фенильном кольце. Дэвис и сотрудники¹⁰⁶ подтвердили этот результат при изучении спектра ЭПР радикала $\text{C}_6\text{D}_5\text{P}(\text{OMe})_2\text{OVi-трет.}$;

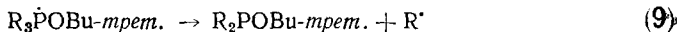
константы a_r радикалов $\text{Ph}_2\text{POEtOBu-трет.}$ и $\text{Ph}_3\text{POBu-трет.}$ тоже понижены (23,0 и 45,0 гаусс соответственно). Однако при весьма электроотрицательных заместителях у фосфора константа a_r фенилфосфоранильных радикалов возрастает до величин, характерных для тригонально-бипирамидальной конфигурации: например, в спектре ЭПР $\text{PhPCl}_2\text{OBu-трет.}$ $a_r = 1009 \text{ гаусс}^{106}$. В этом спектре наблюдается расщепление на двух эквивалентных ядрах ^{35}Cl (и ^{37}Cl), которые очевидно, находятся в аксиальных положениях.

Из данных ЭПР⁹⁸ следует, что в радикале $(\text{трет.-BuO})\dot{\text{P}}(\text{OEt})_2\text{Cl}$ атом хлора находится в аксиальном положении, т. е. обладает большей апиофильностью, чем алкоксильные группы; это может объясняться и фактором электроотрицательности, и более слабым $p_\pi d_\pi$ -взаимодействием $\text{P}-\text{Cl}$ *.

В спектрах ЭПР радикалов $(\text{RO})_4\dot{\text{P}}$, где R — алкильные заместители, $g = 2,003-2,004$ и $a_r = 897 \pm 11 \text{ гс}^{93, 94, 107}$; для спирофосфоранильных радикалов (IV) при -70° $a_r = 910 \text{ гс}^{71, 72}$. Величина a_r возрастает с ростом электроотрицательности R и в бициклических фосфоранильных радикалах; так, для $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_2(\text{EtO})(\text{трет.-BuO})\dot{\text{P}}$ $a_r = 954,4 \text{ гс}^{94}$, для радикала (V) — $973,2 \text{ гс}^{93}$. Величины a_r радикалов $(\text{R}'\text{O})_2(\text{R}''\text{O})\dot{\text{R}}\text{P}$, где R' и R'' — алкилы, также очень близки (табл. 5); исключение составляет $(\text{трет.-BuO})_3\dot{\text{P}}\text{Me}$, но эти данные, по-видимому, неточны. С уменьшением электроотрицательности лигандов a_r понижается и лишь в $\dot{\text{R}}\text{N}$, оказывается аномально высоким. Поэтому высказывались предположения, что в работе⁸⁷ были получены не радикалы $\dot{\text{R}}\text{N}$, а иные парамагнитные частицы^{40, 98}.

3. Превращения фосфоранильных радикалов

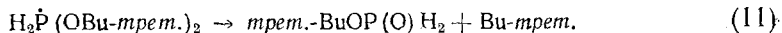
Из данных^{80, 82} очевидно, что фосфоранильные радикалы способны к превращениям двух типов — β -распаду по схеме (8в) и α -распаду, например:



Эти два пути превращений фосфоранильных радикалов можно проследить и в работе⁹⁴. Первичный радикал, например $\text{H}_2\text{POBu-трет.}$, распадается по схеме (9), а затем образуется вторичный радикал:



При повышении температуры этот радикал, по-видимому, распадается по β -схеме:

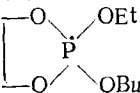


В присутствии избытка *трет.*-бутоксильных радикалов реакция может идти дальше, причем образуются радикалы *трет.*-BuOP(O)R и $\dot{\text{P}}(\text{BuO-трет.})_2$; один из них зафиксирован методом ЭПР²².

Кинетические исследования образования фосфоранильных радикалов по схеме (8б) показали, что эта реакция протекает в 500—1000 раз быстрее отрыва атома водорода от молекул растворителя⁵. В работах⁹²⁻⁹⁴ метод конкурирующих реакций был совмещен с регистрацией спектров ЭПР, что позволило определить константы скорости суммарного процесса $\text{трет.-Bu}\dot{\text{O}} + \text{P(OR)}_3 \rightarrow \text{OP(OR)}_3 + \text{трет.-Bu}$ и β -распада фос-

* В радикалах $\dot{\text{R}}\text{N}(\text{OMe})_3$ и $\dot{\text{R}}\text{N}(\text{OH})(\text{OMe})_2$ атом Н находится в аксиальном положении^{213, 214}; это соответствует правилам¹⁰³ с учетом высокой апиофильности Н.

ТАБЛИЦА 7
Кинетические параметры β -распада фосфоранильных радикалов^{93,94}

Радикал	$k(-80^\circ)$ сек. ⁻¹	$\lg A$	ΔH , ккал/моль
$(\text{EtO})_4\dot{\text{P}}$	0,36	12,86	12,95
$(\text{трет.}-\text{BuO})_4\dot{\text{P}}$	510		
$(\text{трет.}-\text{BuO})\dot{\text{P}}(\text{OEt})_3$	257	12,95	10,34
$(\text{трет.}-\text{BuO})\dot{\text{P}}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)$	4,5	8,25	7,4
	43,6		

форанильных радикалов (8в), а также энергии активации этих реакций. Полученные кинетические параметры приведены в табл. 7. Стадия (8б), в соответствии с данными Бентруда⁸³, необратима и определяет скорость всей реакции фосфита с диалкилперекисью, так как распад (10) происходит медленнее β -распада и не может с ним конкурировать⁹⁴. Реакция распада $\text{PR}_3\text{OBu-трет.}$ и $\text{PR}_2(\text{OBu-трет.})_2$ при 0° первого порядка, при $(-50^\circ) - (-60^\circ)$ бимолекулярна^{21, 98}.

Фосфоранильный радикал, в котором одна из алкоксигрупп заменена атомом хлора, менее склонен к β -распаду, как предполагается, ввиду стабилизации основного и дестабилизации переходного состояния⁹⁸. Еще более устойчивы к β -распаду фосфоранильные радикалы, в которых фос-

фор входит в пятичленный цикл. Например, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OPSiOBu}$ ^{94, 98} не отщепляет трет.-бутила при $+30^\circ$. Спирофосфоранильные радикалы (IV) стабильны до $+120^\circ$, причем β -распад идет настолько медленно, что радикалы раньше успевают димеризоваться^{71, 72}; по-видимому, оба цикла (IV) довольно жестко фиксированы. Необычайная стабильность радикалов (IV) позволяет им присоединяться к гексену-1 при -50° , подобно фосфинильным радикалам.

Фосфоранильные радикалы, содержащие у Р 2-пропенокси- или 2-бутенокси группы, могут, наряду с β -распадом, циклизироваться с образованием радикалов (VI)¹⁰⁷. Присутствие трет.-бутоксигрупп препятствует образованию пятичленного цикла, а радикалы — производные три (пентенил-3) фосфита вообще не циклизуются. В спектрах ЭПР (VI) $a_p = 180 \text{ гс}$, $a_{H_\alpha} = a_{H_\beta} = 20 \text{ гс}$.

Дэвис и сотр.^{93, 94} объяснили двойственность распада фосфоранильных радикалов, исходя из трех факторов: 1) стереоселективности распада; 2) сравнительной стабильности вторичных радикалов; 3) псевдовращения. Предполагается, что ввиду большей слабости аксиальных связей, α -распад происходит с их разрывом, тогда как при β -распаде разрывается экваториальная связь $\text{O}-\text{C}$. Тогда очевидно, что радикал $\text{Me}_3\dot{\text{P}}\text{OBu-трет.}$ будет распадаться только по схеме (10), как и следует из данных⁹¹. Очевидно также, что радикал $\text{R}_2\dot{\text{P}}(\text{OR})_2$ должен быть гораздо стабильнее, чем $\dot{\text{P}}(\text{OR})_4$, так как у последнего сразу же имеется возможность β -разрыва. Радикал $\text{Et}\dot{\text{P}}(\text{OR})_3$ должен быть стабильнее, чем $\text{Et}_3\dot{\text{P}}\text{OR}$, так как разрыв связи $\text{P}-\text{O}$ происходит труднее, чем разрыв связи $\text{P}-\text{C}$; это согласуется с данными⁹⁵.

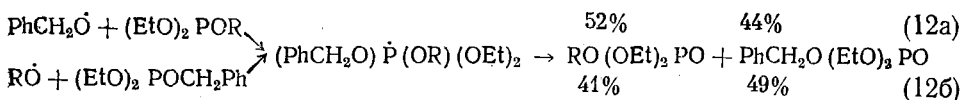
Кроме того, на скорость β -распада влияет природа отщепляемого радикала: чем менее он стабилен сам по себе, тем труднее β -распад и

устойчивее фосфоранильный радикал. В соответствии с этим, константа скорости распада $\dot{P}(\text{O}Bu\text{-трет.})_4$ в 1500 раз выше, чем у $\dot{P}(\text{OEt})_4$, а радикал $(\text{PhO})_3\dot{P}O\text{Bu-трет.}$ вообще не удается зафиксировать методом ЭПР⁹³. Стерические эффекты в этом случае мало существенны, так как скорость распада $\dot{P}(\text{O}Bu\text{-трет.})_4$ лишь на порядок выше, чем у $\text{трет.-}Bu\dot{O}P(\text{OMe})_3$ ⁹⁴.

Наконец, для интерпретации пути распада фосфоранильного радикала можно использовать концепцию псевдовращения, предложенную Берри¹⁰³. Например, в радикале $\dot{P}(\text{OMe})_3O\text{Bu-трет.}$ трет.-бутоксильная группа вследствие псевдовращения может попасть в экваториальное положение, а далее, в силу фактора сравнительной стабильности вторичных радикалов, β -распад происходит по ней⁹⁵. Для объяснения распада радикалов $\text{Et}\dot{P}(\text{OEt})_2(\text{O}Bu\text{-трет.})$ и $\text{Et}_2\dot{P}(\text{OEt})(\text{O}Bu\text{-трет.})$ с отщеплением этильного радикала⁹⁵, распада $(\text{трет.-}BuO)_2\dot{P}(\text{NMe}_2)_2$ по α -схеме⁹⁶ и особенностей реакции трет.-бутоксильных радикалов с амидофосфитами, содержащими пятичленные циклы, также привлекалась концепция псевдовращения.

Однако она отнюдь не универсальна. Прежде всего, псевдовращение в фосфоранильных радикалах часто энергетически невыгодно. Так, энергия активации реакции триэтилфосфина с трет.-бутоксильными радикалами по α -схеме составляет 1,34 ккал/моль, α -распада $\text{Et}_2\dot{P}(\text{OEt})(\text{O}Bu\text{-трет.})$ — 8,16 ккал/моль⁹⁵, тогда как энергия псевдовращения в PF_4 теоретически оценена в 25 ккал/моль, а в PH_3OH еще выше¹⁰². Наблюдаемое в спектре ЭПР $\text{PH}_3O\text{Bu-трет.}$ выше -70° уширение компонент¹⁰⁴ обусловлено не псевдовращением, а пермутацией всех атомов водорода. Энергия этого процесса в PH_3OH составляет 1,8—3,4 ккал/моль¹⁰², в $\text{PH}_3O\text{Bu-трет.}$ — 5,3 ккал/моль¹⁰⁴. Даже в тех случаях, когда псевдовращение в фосфоранильных радикалах возможно, оно, по-видимому, происходит медленно и в лучшем случае способно конкурировать с разрывом связи.

Бентруд и Мин¹⁰⁸ представили доказательства тригонально-бипирамидальной структуры фосфоранильных радикалов и неадекватности концепции псевдовращения на основании химических данных. Они изучали реакции фосфитов с бензильными радикалами, протекающие по схеме:



где $R = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}p$, цифры означают выходы фосфиноксидов в реакциях (12a) и (12b) соответственно. Очевидно, что алкоксильные группы в промежуточных фосфоранильных радикалах неэквивалентны. Новый заместитель, по-видимому, становится в аксиальное положение, согласно правилу Мюттерти. Если сопоставить этот факт с выходами продуктов, получится, что β -разрыв в аксиальном положении происходит в 1,3 раза быстрее, чем в экваториальном. Фактор псевдовращения в данном случае не существен, так как оно происходит медленнее β -разрыва. Попытка объяснения результатов¹⁰⁸ конкуренцией β -разрывов в двух аксиальных положениях также несостоятельна, так как введение метильной группы в пара-положение одной из арильных групп не влияет на легкость β -распада.

До сих пор рассматривалось только присоединение к фосфинам и фосфинам достаточно электрофильных радикалов. На этом основании

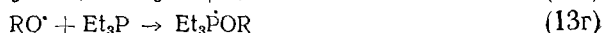
высказывались предположения¹⁰⁹, что обязательное условие такой реакции — высокополярное переходное состояние. Однако, Дэвидсон¹¹⁰ установил, что дифенилфосфониты реагируют по схеме β -распада с метильными, изопропильными и фенильными радикалами; реакция с *трет.*-бутильными радикалами протекает очень медленно, а с бензильными — не идет. Фу и Бентруд¹¹¹ изучили кинетику реакции триметилфосфита с фенильными радикалами, стоящими посередине между алкоксильными и алкильными и по электрофильности, и по прочности связи $P-R$. В этой реакции полностью преобладает процесс образования фосфоранильных радикалов $Ph\dot{P}(OMe)_3$; далее происходит β -распад. Выход фосфоната — 99%, т. е. фосфит поглощает все кинетически свободные фенильные радикалы. Взаимодействие метильных радикалов с триметилфосфатом идет медленнее, чем у фенильных радикалов, а трифенилметильные радикалы не реагируют с ним вовсе. Фу, Бентруд и Гриффин¹¹² определили константу скорости k бимолекулярного взаимодействия триметилфосфита с фенильными радикалами ($k=4,6 \cdot 10^6$ л/моль·сек) и оценили энергию активации этого процесса в 3,6 ккал/моль. Присоединение фенильных радикалов, как и алкоксильных, необратимо: из $Ph\dot{P}(OMe)_2$ и $\dot{O}Bu$ нельзя получить $BuOP(OMe)_2$. Авторы¹¹² предполагают, что реакция $Ph\dot{P}$ с фосфитом экзотермична; тем более это должно быть верно для реакций $RO\dot{P}$ с фосфитами.

Бентруд и сотр.^{113–115} детально рассмотрели энергетический аспект реакций соединений трехвалентного фосфора с алкоксильными радикалами. Определяющий фактор этих реакций — термодинамика образования фосфоранильных радикалов. Ролью полярных переходных состояний можно пренебречь; например, при взаимодействии *трет.*-бутоксильных радикалов с соединениями $XC_6H_4P(ONH_2)_2$, где $X=p-MeO$, H , $p-Cl$, $m-CF_3$, полярность заместителей практически не влияет на скорость реакции (при $X=H$ $k_{65^\circ}=3,1-3,7 \cdot 10^8$ л/моль·сек). Образование фосфоранильных радикалов из исходных продуктов экзотермично, а их β -распад более энергетически выгоден, чем α -распад, благодаря прочности связи $P-O$; по-видимому, этим и объясняется высокая реакционная способность *трет.*-бутоксильных радикалов по отношению к соединениям трехвалентного фосфора. Теплота образования радикала $\dot{P}X_3Z$ зависит от энергии регибридизации орбиталей, энергии связей и резонансной стабилизации. Так, предпочтительность α - или β -распада $\dot{P}X_3Z$ определяется величиной \bar{D}_{PX_3} , мерой прочности связи $P-X$; при $\bar{D}_{PX_3} < 75$ ккал/моль основным продуктом реакции будет фосфит или фосфонит. Образование продуктов α - и β -распада при реакции с радикалами $PhCH_2\dot{O}$ ¹⁰⁸ объяснено ослаблением связи $C-O$ и понижением свободной энергии β -распада. Вероятность α -распада, как и следовало ожидать, повышается в ряду $X=Me$, *трет.*- Bu , $PhCH_2$. Псевдовращение может быть лимитирующей стадией процесса лишь в случае α -распада фосфоранильных радикалов. Необходимо также учитывать энтропийные эффекты.

4. Реакции с участием фосфоранильных радикалов

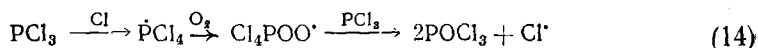
Ранее были рассмотрены лишь механизмы превращений $\dot{P}Ph_4$ и фосфоранильных радикалов, образующихся в реакциях с алкоксильными или фенильными радикалами. Однако диапазон реакций, протекающих с участием фосфоранильных радикалов, гораздо шире. Все реакции автоокисления фосфинов и фосфитов — свободно-радикальные. Окисление триэтилфосфита, вторичных и третичных фосфинов окисью азота⁵, три-

этилфосфита N-окисью пиридина¹¹⁶ и другие реакции протекают через стадию образования фосфоранильных радикалов с последующим β -распадом. Обычно считают^{5, 6}, что радикал — инициатор окисления вначале превращается в перекисный, а затем образуется фосфоранильный радикал, распад которого порождает цепь:



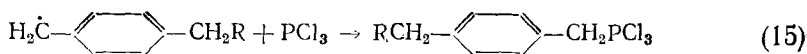
В конечном счете образуются еще $Et_2P(O)OEt$ и $EtP(O)(OEt)_2$. Реакция (13б) бимолекулярная; для PPh_3 $k_{-95^\circ} = 200$ л/моль·сек, $\Delta E = 3$ ккал/моль¹⁷⁷. Однако в этих реакциях кислород может присоединяться непосредственно к молекуле фосфина или фосфита: этот процесс возможен для трифенилфосфина и триэтилфосфита, тогда как PCl_3 и $P(OBu-трет.)_3$ не поглощают кислорода без инициатора¹¹⁷. Фосфоранильные радикалы тоже могут присоединять O_2 ; например, в работе⁹⁵ при -70° в присутствии кислорода обнаружены радикалы $(EtO)_4POO^{\cdot}$, $g=2,022$, $a_p=9,25$ гс, и $(трет.-BuO)(EtO)_3POO^{\cdot}$, $g=2,021$, $a_p=9,45$ гс. Такие радикалы устойчивы при -50° в течение нескольких минут. Когда весь кислород связан, наблюдается только спектр ЭПР первичного фосфоранильного радикала¹¹⁸.

Перекисные радикалы, вероятно, образуются и при окислении PCl_3 ^{4, 119}. Эта реакция самоиницируется с образованием PCl_2 и Cl^{\cdot} , а затем протекает по схеме:



Если к PCl_3 в присутствии O_2 добавить углеводород, то образуется PCl_3 и PCl_3OO^{\cdot} , а в итоге — $POCl_3$ и $RPOCl_2$; при $575-600^\circ$ получены $RPCl_2$ ⁵.

Уже отмечалось (см. разд. II), что в реакции PCl_3 с олефинами роль фосфинильных радикалов незначительна. Эта реакция протекает через образование фосфоранильных радикалов $Cl_3PCH_2R^{\cdot}$ путем присоединения Cl^{\cdot} и PCl_3 к молекуле олефина¹²⁰. По такому же механизму идет реакция PCl_3 с *p*-ксилиленом; первоначально образуется радикал типа бензильного, который реагирует с PCl_3 ⁵:



Фосфоранильный радикал присоединяется к *p*-ксилилену; в результате образуется поли-*p*-ксилилен, даже при -78° .

Закономерности радикальных реакций тиолов и дисульфидов с фосфинами и фосфитами те же, что и для органических перекисей^{5, 78, 112}. Реакционная способность соединений фосфора в этом случае убывает в ряду: $P(n-Bu)_3 > P(OEt)_3 > PPh_3 > P(OPh)_3$.

При взаимодействии SCl_2 , S_2Cl_2 , $SOCl_2$ и SO_2Cl_2 с триалкилфосфитами, возможно, тоже образуются фосфоранильные радикалы. Однако радикальный характер этих реакций еще требует доказательств⁵.

В реакциях фосфоранильных соединений с фенильными радикалами, наряду с отрывом атома Н от алкильной группы и образованием радикалов, рассмотренных в разд. V, могут образоваться фосфоранильные радикалы путем присоединения фенильного радикала к фосфоранильному кислороду; однако они быстро диспропорционируются¹²¹.

V. σ -РАДИКАЛЫ С АТОМОМ ФОСФОРА В α - И β -ПОЛОЖЕНИЯХ

При взаимодействии эфиров кислот фосфора с гидроксильными радикалами в водном растворе (например, при действии реактива Фентона) образуются радикалы типа $(R'O)_2P(O)O\dot{C}HR$ или $R'(R'O)P(O)O\dot{C}HR$ ($R=H, Me, Et$), регистрируемые в проточной системе методом ЭПР^{122, 123}; такие же радикалы обнаружены в работах^{124, 125} при низкотемпературном облучении триалкилфосфатов. Из оценки Q_{CH} в этих радикалах следует, что фосфорильная группа обладает более сильным индуктивным и более слабым мезомерным эффектом, чем ацетильная. $a_p = 10-32$ гс^{122, 123}; таким образом, спиновая заселенность $3s$ -орбитали фосфора $\rho_s(^{31}P) = 0,003-0,009$. Общая спиновая плотность на фосфоре в радикалах $(R'O)R''P(O)O\dot{C}HR$ составляет 0,08—0,09; в радикалах $(R'O)R''P(O)CH_2\dot{C}HR$ расщепления на фосфоре не наблюдается¹²³.

β -Фосфорильные радикалы, образующиеся по схеме (76), зафиксированы методом ЭПР³⁸. Для них $\rho_s(^{31}P)$ гораздо меньше, чем у фосфонильных радикалов ($\sim 0,03$); $\rho_s(H)CH_2$ -группы того же порядка — меньше, чем в Et и $(RO)_2P(O)OCH_2$ ¹²⁴. Уменьшение спиновой плотности на протонах объяснено тем, что связь $P-C$ заслоняет p -орбиталь неспаренного электрона, а вращение вокруг связи $C-C$ в радикале $(RO)_2POCH_2\dot{C}HR'$ заторможено.

Эти результаты согласуются с общим выводом Красика и Кочи¹²⁶ о том, что для радикалов типа $R_2\dot{C}CR'_2MR''$, (M — элемент третьего или высших периодов) предпочтительна конформация с выведенной из плоскости группой MR_3'' и максимальным перекрытием электронного облака связи $C-M$ с p -орбиталью неспаренного электрона. Удовлетворительным объяснением этого явления может быть делокализация неспаренного электрона путем сверхсопряжения¹²⁷; тогда расщепление на ядре ^{31}P будет пропорционально спиновой плотности на α -углеродном атоме и величине $\cos^2\phi$, где ϕ — угол между связью $C-M$ и осью орбитали неспаренного электрона. Дамерау, Ласман и Лос^{128, 129} получили в водных растворах радикалы типа $(RO)_2P(O)CH(OR')\dot{C}Cl_2$, которые характеризуются значительной величиной a_p (60—69 гс) очень чувствительной к изменению R и R' , в отличие от a_H ; с повышением температуры a_p резко уменьшается в соответствии с моделью сверхсопряжения. По величине a_p авторы¹²⁹ оценили $\phi = 57,2^\circ$. В радикалах $(RO)_2P(O)C\dot{R}'OH$ ¹²⁸ $a_p \approx 30$ гс, не зависят от температуры и, вероятно, обусловлены спиновой поляризацией¹²⁹.

Кавамура и Кочи¹³⁰, основываясь на величинах g -факторов радикалов $R_2\dot{C}CR'_2MR''$, полагали, что в этих радикалах возможна прямая делокализация неспаренного p -электрона на d -орбитали M . Однако такая делокализация должна быть в принципе незначительна¹³¹. В случае фосфора она, по-видимому, вообще не происходит, поскольку для $(MeO)_2P(O)C(OH)MeCH_2$ $g = 2,0027$ ¹²⁸, а для $\dot{P}O_3^{2-}$ — менее 2,002 (см. раздел VII, 1), тогда как делокализация на d -орбитали должна вести к уменьшению g -фактора.

При низкотемпературном облучении триалкилфосфинов получены радикалы типа $R_2P-\dot{C}R'_2$ ¹³²; расщепление на ядре ^{31}P в их спектрах ЭПР интерпретировано как результат спиновой поляризации.

А. Е. Арбузов и сотр.¹³³ исследовали спектры ЭПР фосфонгидразильных радикалов $Ph_2NNP(O)R_2$ ($R=Ph, OPh, OEt$) в растворе. Сумма констант расщепления на двух ядрах ^{14}N меньше, чем у дифенилпикрилгидразида; по-видимому, часть спиновой плотности делокализована на фосфорильную группу. Аналогичный результат получен из спектров ЭПР тиофосфонгидразильных радикалов¹³⁴.

VI. КАТИОН-РАДИКАЛЫ СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА

1. Генерирование

При низкотемпературном гамма-облучении фосфина и триалкилфосфинов в серной кислоте при -196° получены катион-радикалы PH_3^+ ¹³⁵, Et_3P^+ ¹³⁵, Bu_3P^+ ¹³⁵, Me_3P^+ ¹³⁶; облучением смеси ортофосфорной и серной кислот — $^+P(OH)_3$ ¹³⁷, а не фосфоранильный радикал $\dot{P}(OH)_4$. При облучении чистых триалкилфосфинов в работах^{137, 138} обнаружены димерные катион-радикалы $(R_3P)_2^+$.

Многие реакции фосфинов могут включать стадию одноэлектронного окисления с образованием катион-радикалов. Рамирес и Дершовиц¹³⁹ сообщили о появлении сигналов ЭПР при реакции трифенилфосфина с хлоранилом. Эти сигналы, однако, были обусловлены не катион-радикалами Ph_3^+ , а продуктами их присоединения к атому кислорода в молекуле хлоранила^{140, 141}. Сигналы ЭПР в реакции триэтилфосфита с хлоранилом имеют то же происхождение¹⁴¹. Зарегистрированы также сигналы ЭПР в системах трифенилофосфин — сера¹⁴², трифенилфосфин — бензохинон¹⁴³ и трифенилфосфин — 2,5-дихлорбензохинон¹⁴⁴. В двух последних случаях они обусловлены семихинонными радикалами — производными фосфабетаинов; аналогичные стабильные 4-R-2,6-ди-*трет*-бутилфеноксильные радикалы ($R=PPh_2, OPh_2, PPh_2$ и др.) исследованы в работе¹⁴⁵.

В реакции $P(OEt)_3$ и $P(NMe_2)_3$ с 9,10-фенантренхиноном зафиксированы спектры ЭПР продуктов присоединения соответствующих катион-радикалов к 2-метил-2-нитропропану; при избытке $P(NMe_2)_3$ наблюдается спектр аддукта димерного катион-радикала¹⁴⁶.

При анодном окислении трифенилфосфина в метаноле образуется трифенилфосфиноксид¹⁴⁷, вероятно, через стадию катион-радикала. Триарилфосфины могут также переходить в катион-радикалы Ar_3P^+ и затем в триарилфосфиноксиды под действием тетрацианэтилена и тетрациан-р-хинодиметана¹⁴⁸.

Димрот и сотр.^{149–151} получили катион-радикалы 2,4,6-трифенилфосфабензола (ТФБ) и его аналогов с двумя и тремя группами C_6D_5 путем окисления феноксильными радикалами, $Pb(OAc)_4$, $Pb(OBz)_4$ или $Hg(OAc)_2$. 1,1-Диметокси-, 1,1-диарилокси- и 1,1-диарил — ТФБ также легко окисляются в катион-радикалы^{152–154}.

Лаккен и Мейзлин¹⁵⁵ получили катион-радикал $Ph_3P^+SCH_2$ низкотемпературным облучением трифенилметилфосфонийхлорида; Лайонс и сотр.^{132, 140, 156} получили в облученных солях фосфония катион-радикалы $R_3P^+CMe(R=H, Me, CPh)^+$. При действии реактива Фентона на водные растворы солей фосфония Лаккен¹⁵⁷ зарегистрировал спектры ЭПР $(HOCH_2)_2P^+HCHOH$ и $(HOCH_2)_3P^+CHOH$.

Бук и сотр.^{158, 159} генерировали катион-радикалы $\text{Ph}_3\dot{\text{P}}\text{CPh}_2$ и $\text{Ph}_3\dot{\text{P}}\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-}p)_2$ анодным окислением соответствующих илидов, катодным восстановлением дикатионов, полученных действием AgBF_4 на илиды, и взаимодействием дикатионов с илидами.

2. Строение

Простейший катион-радикал PH_3^+ характеризуется значительным изотропным взаимодействием неспаренного электрона с ядром ^{31}P (табл. 8). Согласно теории зависимости валентных углов φ в радикалах $\dot{\text{AB}}_3$ от

ТАБЛИЦА 8

Параметры спектров ЭПР катион-радикалов соединений фосфора

Радикал	g-Фактор	Константы изотропного расщепления, гс		$\rho_s (^{31}\text{P})$	$\frac{\rho_p}{\rho_s} (^{31}\text{P})$	Ссылки на литературу
		^{31}P	^1H			
PH_3^+	2,007	517		0,142	6,46	135
PMe_3^+	2,016	400		0,110	8,70	136
PEt_3^+	2,007	384		0,106	9,29	135,137
$\text{P}(n\text{-Bu})_3^+$	2,008	360		0,099	9,61	135
$\text{P}(\text{OH})_3^+$		795		0,218	3,00	40
$(\text{PEt}_3)_2^+$		455		0,125	3,31	138
$[\text{P}(n\text{-Bu})_3]_2^+$		462		0,127	3,36	138
$\text{Ph}_3\dot{\text{P}}\text{CH}_2$	2,0033	37,0	19,4	0,010		155
$\text{Ph}_3\dot{\text{P}}\text{CMeCOOH}$	2,0025	37,0	23,5	0,010		155
$\text{Ph}_3\dot{\text{P}}\text{CPh}_2$		26,6	3,0 (p) 2,7 (o) 1,2 (m)	0,007		158

характера связи $\text{A}-\text{B}^{127}$, между величиной φ и параметром гибридизации $\lambda = \sqrt{\rho_p/\rho_s}$ существует соотношение

$$\varphi = \arccos \left[\frac{1}{2} \left(\frac{3}{2\lambda^2 + 3} - 1 \right) \right] \quad (16)$$

Использование соотношения (16) дает для PH_3^+ $\varphi = 114^\circ$. Бойд и Уайтхед¹⁶⁰ при оптимизации геометрии PH_3^+ модифицированным методом ППДП/2 определили величины φ от 112 до 120° , в зависимости от выбора параметров. Эти оценки φ , по-видимому, завышены, так как при выводе формулы (16) и в расчетах¹⁶⁰ игнорировалось возможное участие $3d$ -орбиталей в образовании связей. Включение $3d$ -орбиталей фосфора в базисный набор понижает полную энергию PH_3^+ и уменьшает равно-

* При облучении $\text{Ph}_3\dot{\text{P}}\text{C}^-(\text{Me})\text{COOH}$ наблюдается спектр ЭПР циклогексанильного радикала с атомом фосфора у метиленового атома углерода²¹⁵.

весную величину φ , как показал неэмпирический расчет Аронса и сотр.¹⁶¹; однако, численные величины φ , полученные для PH_3^+ в работе¹⁶¹, тоже не вполне надежны из-за ограниченного базисного набора и фиксированной длины R_{PH} . Горлов и сотр.¹⁶² провели оптимизацию межатомных расстояний и валентных углов PH_3^+ методом НХФ—ППДП/2; по их данным, $\varphi = 109^\circ 27'$, $R_{\text{PH}} = 1,523$ Å, величина спиновой плотности на s -орбиталях фосфора после спинового проектирования — 0,122, барьер инверсии PH_3^+ около 15 ккал/моль. Хотя эти результаты также не являются окончательными, несомненно, что катион-радикал PH_3^+ неплюсский.

Валентные углы в катион-радикалах алкилфосфинов, найденные из уравнения (16), больше, чем в PH_3^+ , хотя, согласно правилам Уолша о влиянии электроотрицательности лигандов на величины валентных углов, следовало ожидать их уменьшения; вероятно, здесь сказывается сверхсопряжение фосфора с алкильными группами¹³⁵. Димерные катион-радикалы $(\text{R}_3\text{P})_2^+$ имеют более пирамидальную структуру, чем мономерные катион-радикалы. Возможно, что радикал, идентифицированный в работе⁸⁷ как $\dot{\text{R}}\text{H}_4$, в действительности является димерным катион-радикалом R_2H_6^+ .

Пауэлл и Холл¹⁴⁸ установили, что в реакциях оптически активных арилфосфинов с тетрацианэтиленом и тетрациан- p -хинодиметаном образуются рацемические фосфиноксиды; следовательно, катион-радикал Ph_3P^+ должен быть плоским или характеризоваться очень малым барьером инверсии. Поскольку катион-радикал PH_3^+ пирамиден, уплощение структуры Ph_3P^+ должно быть обусловлено особым характером взаимодействия фенильных групп с атомом фосфора.

В катион-радикалах, где атом фосфора может входить в p -электронную систему, в принципе возможна делокализация спиновой плотности, обусловленная $p_\pi d_\pi$ -взаимодействием. Она наблюдается, например, в катион-радикале ТФБ^{150–152}. Константы расщепления на ядре ^{31}P 22–27 гс, на мета-протонах цикла ТФБ и орто- и пара-протонах фенильных колец — по 2,4 гс. В катион-радикалах из 1,1-диарилокси- и 1,1-диарил — ТФБ неспаренный электрон не делокализуется на заместители у атома фосфора^{152–154}; $a_p = 20$ гс.

Вращение метиленовой группы в $\text{Ph}_3\dot{\text{P}}\text{CH}_2$, по-видимому, затруднено¹⁵⁵, также в соответствии с концепцией $p_\pi d_\pi$ -взаимодействия. Однако расщепления на ядре ^{31}P в спектрах ЭПР катион-радикалов $\text{R}_3\dot{\text{P}}\text{CRMe}$ ¹⁵⁶, $(\text{НОСН}_2)_2\dot{\text{P}}\text{H}\dot{\text{C}}\text{НОН}$ и $(\text{НОСН}_2)_3\dot{\text{P}}\dot{\text{C}}\text{НОН}$ ¹⁵⁷ интерпретированы как результат спиновой поляризации σ -связи $\text{P}-\text{C}$; делокализация спиновой плотности на фосфоре за счет $p_\pi d_\pi$ -взаимодействия, согласно^{137, 156}, весьма незначительна. Такой же вывод сделан в работах^{158, 159} на основании спектров ЭПР $\text{Ph}_3\dot{\text{P}}\dot{\text{C}}\text{Ph}_2$ и $\text{Ph}_3\dot{\text{P}}\dot{\text{C}}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-}p)_2$. Распределение спиновой плотности по фенильным кольцам у атома углерода в этих катион-радикалах и дифенилметильном радикале¹⁶³ аналогично; следовательно, атом фосфора не участвует в сопряжении, а расщепление на его ядре обусловлено спиновой поляризацией.

В работе¹⁶⁴ исследованы катион-радикалы солей 1,4-дифосфониациклогексана-2,5, устойчивых при 20° ; $a_p \cong 16$ гс при -60° и уменьшается с ростом температуры, возможно, вследствие изменения конформации катион-радикала, ведущего к изменению гибридизации атома фосфора.

VII. АНИОН-РАДИКАЛЫ СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА

1. Четырехатомные анион-радикалы

а. Генерирование

Первым фосфорсодержащим анион-радикалом, идентифицированным по спектру ЭПР, был $\dot{\text{P}}\text{O}_3^{2-}$ в гамма-облученных кристаллах $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{BaHPO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ⁷. Этот анион-радикал был обнаружен также при рентгеновском облучении кристаллических фосфитов магния, стронция и кадмия¹⁶⁵, гидрофосфата аммония¹⁶⁶, $(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_8$ ¹⁶⁷, $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ¹⁶⁸ и CaCO_3 с примесью фосфита¹⁶⁹; в работе¹⁷⁰ изучен спектр ЭПР

ТАБЛИЦА 9

Параметры спектров ЭПР фосфорсодержащих анион-радикалов

Радикал	g-фактор	Константы изотропного расщепления, гс		a_s (¹¹P)	$\frac{a_p}{a_s}$ (¹¹P)	Ссылки на литературу
		апр	х			
$\dot{\text{P}}\text{O}_3^{2-}$	2,0003	594		0,163	3,21	7
	1,999	675		0,185	3,00	165
		627		0,172	3,16	166
	2,0008	751		0,206	2,65	167
		554		0,152	2,72	168
	2,0016	700		0,192	3,01	169
	2,0014	571		0,157		175
HPO_3^-	2,0018	644		0,177		176
HPO_2^-	2,0020	658		0,181		175
		495	82,5 (¹H)	0,136		171
	2,0028	484	90	0,133		175
	2,0028	478	89,5	0,131		176
MeOPO_2^-		556		0,153	2,94	37
EtOPO_2^-		557		0,153	2,99	37
FPO_2^-	2,001	699	169 (¹⁹F)	0,192		173
PhPO_2^-	2,0001	468		0,129		176
	2,0030	490,5—514		0,135—0,141	4,17—4,35	177
$\dot{\text{P}}\text{O}_4^{2-}$	2,015	29		0,008		195
$\dot{\text{P}}\text{O}_4^{4-}$	2,0106	1156		0,318	1,74	196
$\text{POCl}_3^{\cdot -}$	2,018	1359	67 (2 ³⁵Cl)	0,373		41
			15 (³⁵Cl)			
		1371	40 (2 ³⁵Cl)	0,376		201
			18 (³⁵Cl)			
$(\text{PhPOCl})_2^-$	2,009	1000	51 (2 ³⁵Cl)	0,275	2,67	216
$(\text{PNCl}_2)_3^{\cdot -}$		1290		0,354		224

$\dot{\text{P}}\text{O}_3^{2-}$ в облученных кристаллах $\text{Na}_2\text{DP}^{17}\text{O}_3 \cdot 5\text{D}_2\text{O}$. Мортон¹⁷¹ зафиксировал спектр ЭПР ион-радикала HPO_2^- в гамма-облученном монокристалле гипофосфита аммония, Эткинс и сотр.¹⁷² — в облученных кристаллах гипофосфитов натрия и магния. Фессенден¹⁷³ обнаружил методом ЭПР ион-радикалы FPO_2^- в NH_4PF_6 , найденные затем в работе¹⁷⁴ при гамма-облучении KPO_2F_2 . Ион-радикалы HPO_2^- и $\dot{\text{P}}\text{O}_3^{2-}$ в водных растворах получены почти одновременно Бекуитом¹⁷⁵ и Норманом с сотр.¹⁷⁶ при действии реактива Фентона на фосфорноватистую и фосфористую кислоты; последняя дает в кислой среде ион-радикал HPO_3^- ¹⁷⁵. При низкотемпературном облучении диметил- и диэтилфосфитов, кроме фосфонильных радикалов, получают ион-радикалы MeOPO_2^- и EtOPO_2^-

а в замороженных растворах фосфитов в 2-метилтетрагидрофуране — только последние³⁷. При рентгеновском облучении твердых солей фенилфосфиновой кислоты¹⁷⁷ и при действии на них реактива Фентона в водном растворе¹⁷⁸ получается анион-радикал $\text{PhPO}_2^{\cdot-}$, в облученном порошке фенилфосфиновой кислоты — нейтральный радикал $\text{PhP}(\text{O})\text{OH}^{\cdot}$ ¹⁷⁷.

б. Строение

Параметры спектров ЭПР простейших анион-радикалов, содержащих фосфор, приведены в табл. 9. Судя по величинам ρ_p/ρ_s , эти анион-радикалы должны быть неплоскими¹⁷⁸, особенно если вклад $3d$ -орбиталей фосфора в образование связей значителен (см. раздел VI). Численная величина валентного угла в $\dot{\text{P}}\text{O}_3^{2-}$ зависит от природы матрицы. С увеличением отношения ρ_p/ρ_s общая спиновая плотность на фосфоре уменьшается; в этом отношении ион-радикал $\dot{\text{P}}\text{O}_3^{2-}$ отличен от NO_3^{2-} ¹⁷⁹.

Квантовохимический расчет $\dot{\text{P}}\text{O}_3^{2-}$ с пирамидальной структурой¹⁸⁸ методом молекулярных орбиталей в приближении Гофмана дает удовлетворительное согласие вычисленных констант расщепления с экспериментальными. При оптимизации геометрии $\dot{\text{P}}\text{O}_3^{2-}$ по неограниченному методу Хартри — Фока в приближении ППДП/2 Килкаст и Томсон²³ нашли, что минимум энергии отвечает плоской структуре ($\varphi=120^\circ$; $R_{\text{PO}}=1,69$ Å). Ион-радикалы $\text{HPO}_2^{\cdot-}$ и $\text{FPO}_2^{\cdot-}$, согласно²³, неплоские. Все рассчитанные s -спиновые плотности несколько выше экспериментальных; отмечено, что s -спиновая плотность на фосфоре увеличивается по мере уплощения ион-радикалов, в противоречии с правилами Уолша¹²⁷.

Увеличение A_{H30} (^{31}P) и пирамидальности ион-радикала при переходе от $\dot{\text{P}}\text{O}_3^{2-}$ к $\text{HPO}_2^{\cdot-}$ объясняется уменьшением отталкивания электронных зарядов в результате протонирования. Однако качественная картина распределения спиновой плотности не меняется ни от протонирования, ни от добавления алкильной группы. Анион-радикал $\text{PhPO}_2^{\cdot-}$, несомненно, неплоский, в противоположность ион-радикалу $\text{PhNO}_2^{\cdot-}$. Величины валентных углов в $\text{PhPO}_2^{\cdot-}$ неизвестны; s -спиновая плотность на фосфоре возрастает при протонировании $\text{PhPO}_2^{\cdot-}$ и зависит от типа катиона в матрице¹⁷⁷. Оба эти эффекта сближают $\text{PhPO}_2^{\cdot-}$ с $\dot{\text{P}}\text{O}_3^{2-}$ и другими четырехатомными ион-радикалами.

в. Превращения анион-радикалов $\text{XPO}_2^{\cdot-}$

Из сказанного выше следует, что анион-радикалы $\dot{\text{P}}\text{O}_3^{2-}$ и $\text{HPO}_2^{\cdot-}$ можно рассматривать как дезалкилированные фосфонильные радикалы. Поскольку влияние алкильных групп относительно невелико^{37, 38}, можно ожидать, что по химическим свойствам эти анион-радикалы будут сходны с фосфонильными радикалами. Действительно, они способны восстанавливать до алкильных радикалов алкилбромиды, алкилиодиды, бром- и иодзамещенные карбоновые кислоты, диацетил, и до фенильных — соли фенилдиазония (наиболее эффективный восстановитель — $\dot{\text{P}}\text{O}_3^{2-}$ ¹⁷⁵), а также присоединяться к двойным связям $\text{C}=\text{C}$ в малеиновой, акриловой, метакриловой кислотах и их анионах, 1,1-диметилэтилене и к связям $\text{C}=\text{N}$ в $\text{CH}_2=\text{NO}_2^-$ и оксимах^{175, 176}. Однако присоединение идет труднее, чем для радикалов $\dot{\text{O}}\text{H}$ и $\dot{\text{N}}\text{H}_2$, и лишь к атому С, не связанному с полярной группой. Из анализа спектров ЭПР радикальных продуктов присоединения следует, что спиновая плотность делокализуется на фос-

фор; свободное вращение вокруг связи Р—С затруднено; по ¹⁷⁵, это можно объяснить только взаимодействием неспаренного электрона с 3d-орбиталями фосфора. Реакции PhPO_2^- в растворе аналогичны реакциям PO_3^{2-} и HPO_2^- .

При растворении облученного NaH_2PO_3 в водном растворе трет.-бутилазотокси PO_3^{2-} присоединяется к связи $\text{N}=\text{O}$ ¹⁷⁵ по азоту. Такая же реакция происходит между нитробензолом или *p*-нитробензойной кислотой и PO_3^{2-} и HPO_2^- ¹⁷⁶.

2. Анион-радикалы фосфинов

Неспаренный электрон в анион-радикале соединения трехвалентного фосфора может быть стабилизирован делокализацией по π -системе и занимать нижнюю вакантную π -орбиталь. В этом случае характер и степень его делокализации связаны со степенью участия фосфора в π -электронном взаимодействии.

Арилфосфины восстанавливаются над щелочными металлами при $(-40^\circ) - (-80^\circ)$ в соответствующие анион-радикалы. При использовании этого метода необходимо, однако, считаться с возможностью их перехода во вторичные, более стабильные парамагнитные продукты. Так, Ханна ¹⁸⁰ при восстановлении трифенилфосфина над калием получала ион-радикалы RPh_3^- , а фосфины $\text{R}_2\text{P}\cdot$, которые образуются также при взаимодействии трифенилфосфина с литием и натрием ¹⁸¹; вследствие этого данные ¹⁸⁰ о структуре RPh_3^- ошибочны. В спектрах ЭПР фосфилов $a_p = 8,0 - 8,4$ гс, независимо от выбора щелочного металла; наблюдаются также расщепления на протонах бензольных колец ¹⁸¹. В работах ^{182, 183}, по-видимому, изучались истинные анион-радикалы трифенилфосфина, дифенилметилфосфина и диметилфенилфосфина и сделан вывод о делокализации спиновой плотности по нескольким фенильным кольцам. Елисеева и сотр. ¹⁸⁴ при восстановлении диметилфенилфосфина над калием при -90° получили спектр ЭПР с расщеплением на ядре ³¹P и протонах бензольного кольца. Распределение спиновой плотности, согласно ¹⁸⁴, соответствует вакантной орбитали бензола при ее стабилизации электроноакцепторным заместителем. Герсон, Платтнер и Бок ¹⁸⁵ показали, что ион-радикал Me_2PPh^- стабилен над натрием при -40° , и подтвердили электроноакцепторный характер диметилфосфиногруппы, хотя найденные ими константы сверхтонкого расщепления отличаются от приведенных в работе ¹⁸⁴, в частности, $a_{\text{H(пара)}} = 8,9$ гс, $a_p = 7,2$ гс. Поскольку индуктивное действие диметилфосфиногруппы должно быть положительным (нагнетающим электроны), ее электроноакцепторные свойства можно объяснить лишь дополнительным взаимодействием π -электронов бензольного кольца с 3d-орбиталями фосфора. Над калием ион-радикал Me_2PPh^- неустойчив ¹⁸⁵ и превращается во вторичный радикал, спектр ЭПР которого приведен в работе ¹⁸⁴ с ошибочным отношением констант расщепления; природа вторичного радикала не ясна. Гнуш и Цингаро ¹⁸⁶ установили, что анион-радикалы *трис*-(α -нафтил)фосфина в интервале $0 - (-65^\circ)$ легко превращаются над натрием в анион-радикалы нафталина, над калием — в фосфины $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2\text{P}\cdot$.

Более надежным методом генерирования анион-радикалов фосфинов является электрохимическое восстановление, которое можно проводить строго на стадии обратимого переноса электрона. Таким методом в сочетании со спектрами ЭПР в работе ¹⁸⁵ подтверждено образование анион-радикала Me_2PPh^- . Трифенилфосфин также восстанавливается на катоде в анион-радикал ¹⁸⁷⁻¹⁸⁹; при электрохимическом восстановлении R_2PCl и RPhCl_2 сразу происходит отщепление иона Cl^- , минуя стадию

анион-радикала¹⁸⁷. Согласно¹⁸⁸, анион-радикал $\text{Ph}_3\text{P}^\cdot$ неустойчив, легко отщепляет Ph^- и затем превращается в дифенилфосфин. Однако при контроле потенциала восстановления в пределах, отвечающих одноэлектронной стадии, анион-радикалы $\text{Ph}_3\text{P}^\cdot$ можно генерировать в количествах, достаточных для регистрации ЭПР¹⁸⁹. В работе¹⁹⁰ проведено уточнение констант расщепления на протонах анион-радикала $\text{Ph}_3\text{P}^\cdot$ посредством дейтерирования фенильных групп и подтверждено, что неспаренный электрон делокализован по всем трем фенильным кольцам (подробнее см. VII, 3).

При электрохимическом восстановлении фосфинов $p\text{-X}\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}p)_2$, $\text{X}=\text{H}, \text{Cl}, \text{NMe}_2$, в тетрагидрофуране или диметоксиэтано¹⁹¹ образуются ион-радикалы, в которых неспаренный электрон локализован на фрагменте $\text{PC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}p$ ($a_N=7,4\text{--}7,8$ э; $a_p=0,9\text{--}1,3$ э). Полярограмма фосфина сходна с полярограммой нитробензола в неводной среде. По-видимому, наличие сильных электроноакцепторных групп препятствует делокализации неспаренного электрона. Конкурирующий эффект электроноакцепторной группы проявляется и в спектрах ЭПР этилбензоатов, содержащих группу R_2P в пара- или мета-положениях¹⁹². Для пара-замещенных анион-радикалов $a_p=3,8\text{--}5,2$ э, что заметно ниже a_p анион-радикала диметилфонилфосфина¹⁸⁵; для мета-замещенных анион-радикалов $a_p=1,1\text{--}1,3$ э, а распределение спиновой плотности в бензольном кольце мало изменяется по сравнению с незамененным этилбензоатом.

3. Анион-радикалы фосфоринов и фосфолов

В спектре ЭПР анион-радикала ТФБ наблюдается лишь расщепление на ядре ^{31}P ($a_p=32,4$ гс), иначе говоря, нижняя вакантная орбиталь ТФБ более локализована на атоме фосфора, чем верхняя занятая^{150, 151, 193}. Аналогичное явление наблюдается и в спектрах ЭПР анион-радикалов 1,1-диметокси- и 1,1-дифеноксидов — ТФБ ($a_p=31,6$ гс)¹⁵². В спектре ЭПР трианион-радикала ТФБ $a_p=4,6$ гс¹⁵¹. В работе¹⁵⁴ сообщалось об анион-радикалах из 1,1-диарил — ТФБ.

Томсон и Килкаст¹⁹⁴ получили анион-радикалы 1-*R*-2,5-дифенилфосфолов при $\text{R}=\text{Me}$ $a_p=23,5$ гс, при $\text{R}=\text{Ph}$ $a_p=26,5$ гс. Исходя из этих результатов и данных Димрота¹⁵²⁻¹⁵⁴ по ЭПР анион- и катион-радикалов фосфоринов, авторы¹⁹⁴ попытались оценить константу σ - π -спиновой поляризации на фосфоре $Q_{\text{эфф}}^{\text{P}}$; спиновая плотность $\rho_\pi(\text{P})$ была рассчитана по Мак-Лечлану. По величинам a_p катион-радикалов фосфоринов найдено $Q_{\text{эфф}}^{\text{P}}=97,9$ гс, что близко к величинам $Q_{\text{эфф}}^{\text{P}}$, полученным из a_p PH_2^+ , PF_2^+ и PCl_2^+ и расчета эти радикалов методом ППДП/2²³. По величинам a_p анион-радикалов фосфоринов $Q_{\text{эфф}}^{\text{P}}=31,7$ гс, а из a_p анион-радикалов фосфолов $Q_{\text{эфф}}^{\text{P}}=725,4$ гс. Вероятно, константы σ - π -взаимодействия ^{31}P сильно зависят от величины заряда на фосфоре и на соседних атомах. Авторы¹⁹⁴ сделали попытку учесть влияние соседнего атома в двухпараметрическом уравнении $a_p=Q_{\text{PP}}^{\text{P}}(\text{P})+Q_{\text{CP}}^{\text{P}}(\text{C})$ и нашли, что $Q_{\text{PP}}^{\text{P}}=39$ гс, $Q_{\text{CP}}^{\text{P}}=28,6$ гс.

4. Пятиатомные анион-радикалы

Все экспериментально изученные анион-радикалы этого типа получены при низкотемпературном гамма-облучении твердых тел. Спектры ЭПР ион-радикала PO_4^{2-} в облученных фосфатах и пиродифосфатах изучали в ряде работ^{127, 195-197}; величина a_p зависит от окружения радикала,

как и для $\dot{\text{P}}\text{O}_3^{2-}$. Предположение¹²⁷, что в ряде случаев образуется не $\dot{\text{P}}\text{O}_4^{2-}$, а $\dot{\text{P}}\text{O}_3$, в известной мере подтверждено квантовохимическим расчетом²³, хотя его результаты требуют серьезного уточнения.

В облученном фенаците был обнаружен спектр ЭПР¹⁹⁸ радикала, идентифицированного Саймонсом¹⁹⁹ как $\dot{\text{P}}\text{O}_4^{4-}$; эта идентификация, по-видимому, правильна²⁰⁰. Величина a_p для $\dot{\text{P}}\text{O}_4^{4-}$ гораздо выше, чем для радикалов $\dot{\text{P}}(\text{OR})_4$ ⁹²⁻⁹⁴ (табл. 5 и 9). Этот результат странен с точки зрения общего правила об увеличении a_p $\dot{\text{P}}\text{X}_4$ с ростом электроотрицательности лигандов X ^{13, 40}, тем более, что в анион-радикале $(\text{MeO})_3\dot{\text{P}}\text{O}$, который образуется⁴⁰ в гамма-облученном фосфате наряду с $\text{Me}_2\dot{\text{P}}\text{O}$, $a_p = 860$ гс — меньше, чем в $\dot{\text{P}}(\text{OMe})_4$. В работе⁴⁰ «аномалия $\dot{\text{P}}\text{O}_4^{4-}$ » объяснена влиянием окружающих катионов Be^{2+} ; предполагается, что в более слабых полях для $\dot{\text{P}}\text{O}_4^{4-}$ $a_p < 900$ гс. В анион-радикале PO_3F^- неспаренный электрон сильно локализован на атоме кислорода⁸⁸.

Квантовохимический расчет¹⁰² гипотетического анион-радикала RN_3O^- методом ППДП/2 показал, что его равновесная геометрия почти та же, что и для RN_3OH (табл. 6) — тригонально-бипирамидальная. Этот результат согласуется с данными Бегума и Саймонса⁴¹, а также — Джилбро и Уильямса²⁰¹ о спектре ЭПР анион-радикала POCl_3^- ; в обоих случаях наблюдается расщепление на двух эквивалентных ядрах ^{35}Cl , соответствующее аксиальным положениям этих атомов, и меньшее расщепление на третьем (экваториальном) ^{35}Cl . В работе⁴¹ анион-радикалы генерировались в поликристаллическом POCl_3 , что привело к завышенным константам изотропного расщепления на аксиальных ^{35}Cl . Исследование²⁰¹ спектров ЭПР анион-радикалов в облученных монокристаллах POCl_3 показало, что эти константы соответствуют данным⁹⁸, полученным из спектров ЭПР хлорфосфоранильных радикалов в растворах. Следовательно, в этих радикалах атом хлора фиксирован в аксиальном положении, псевдовращения не происходит. Кроме того, в работе²⁰¹ обнаружено анизотропное расщепление на аксиальных ^{35}Cl ($B_{||} = 30$ гс), соответствующее спиновой плотности 0,29 на $3p$ -орбитали хлора.

Согласно вычислениям¹⁰², анион-радикал RN_3O^- по распределению спиновой плотности существенно отличается от нейтрального радикала $\dot{\text{R}}\text{N}_3\text{OH}$; в частности, s -спиновая плотность на фосфоре понижается в анион-радикале на порядок.

5. Анион-радикалы фосфиноксидов и фосфатов

Бегум и Саймонс⁴³ сообщили, что в гамма-облученном триметилфосфиноксиде образуется анион-радикал Me_3PC^- , величина a_p которого вполне соответствует данным ЭПР $\text{Me}_3\text{POVi-трет.}$ ⁹¹ (расщеплений на метильных протонах в работе⁴³ не обнаружено). Этот результат не согласуется с указанными выше данными квантово-химического расчета¹⁰². Поэтому более вероятно, что в работе⁴³ получен спектр ЭПР радикала $\text{Me}^-\dot{\text{P}}\text{ON}$.

Анион-радикалы трифенилфосфиноксида^{182, 183, 202}, триалкилфосфиноксидов^{182, 183, 203} и алкиларилфосфиноксидов^{182, 183} образуются при восстановлении этих соединений над щелочным металлом в тетрагидрофуране или диметоксиэтаноле. Ильясов и сотр.^{189, 204} показали, что при электрохимическом восстановлении трифенилфосфиноксида, трифенилфосфинсульфида, диэтилового спирта β -стирилфосфиновой кислоты первой стадией процесса является обратимое присоединение одного электрона.

В работах^{189, 205} изучены спектры ЭПР анион-радикалов всех указанных соединений, генерированных этим методом. Для однозначного отнесения констант расщепления в спектрах ЭПР в работе¹⁹⁰ изучались также анион-радикалы $\text{Ph}_2(\text{C}_6\text{D}_5)\text{PO}^-$, $\text{Ph}(\text{C}_6\text{D}_5)_2\text{PO}^-$ и $(\text{C}_6\text{D}_5)_3\text{PO}^-$. Установлено, что неспаренный электрон, как и в анион-радикале трифенилфосфина, в равной мере делокализован по всем трем фенильным кольцам, а также на атоме фосфора ($a_p = 4$ э). Такая делокализация не может быть объяснена в рамках π -электронной модели; неудовлетворительный результат расчетов Ph_3PO^- по Хюккелю подтверждает это. Возможно, что она носит динамический характер, как в анион-радикалах тетрафенилсилана и дифенилдиэтилсилана²⁰⁶, главной чертой такой делокализации является сильная зависимость скорости перехода электрона из одного ароматического фрагмента в другой от условий сольватации противоиона²⁰⁷.

Каули и Гнуш²⁰⁸ изучали анион-радикалы $\text{Ph}_2(\text{NMe}_2)\text{PO}^-$ и $\text{Ph}(\text{NH}_2)\text{MePO}^-$, генерированные восстановлением над металлическим натрием. Из полученных в работе²⁰⁸ спектров ЭПР следует, что спиновая плотность делокализуется на атоме фосфора и одно фенильное кольцо; константы расщепления в анион-радикале $\text{Ph}(\text{NH}_2)\text{MePO}^-$: $a_p = 8,75$ гс; $a_H(\text{пара}) = a_H(\text{орто}) = 3,5$ гс; $a_H(\text{Me}) = 0,38$ гс; $a_N = 4,9$ гс. По-видимому, π -сопряжение фосфорильной группы с бензольным кольцом происходит легче, чем с другими заместителями. Расчет спиновых плотностей в π -приближении по Мак-Лечлану дает удовлетворительное согласие с экспериментом. Кабачник и сотр.¹⁹² генерировали анион-радикалы m - и p - $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{COOEt}$, $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-PrNMe}_2$, электрохимическим восстановлением в ацетонитриле при -40° . В спектрах ЭПР пара-замещенных анион-радикалов расщепление на ^{31}P довольно велико ($a_p \approx 13$ э), причем несколько возрастает с увеличением объема R ; наблюдаются также малые ($a = 0,3 - 0,6$ э) расщепления на протонах R . Спектры ЭПР мета-замещенных анион-радикалов характеризуются отсутствием расщепления на ^{31}P и протонах R ; другие константы расщепления мало отличаются от таковых для анион-радикала этилбензоата. Константы расщепления на протонах в орто-положении к карбэтоксигруппе коррелируют с константами $\sigma_{\text{эфф}} = \sigma_R(m) + 0,23\sigma_I$ заместителей R_2P , $\text{R}_2\text{P}(\text{O})$, $\text{R}_2\text{P}(\text{S})$ и более простых групп.

Аллен и Бонд²⁰⁹ изучали анион-радикалы семихинон-фосфатов — производных бензо- и нафтохинонов. В анион-радикале $p\text{-OC}_6\text{H}_4\text{OPO}_3^{2-}$ $a_p = 1,3$ э; при введении четырех метильных групп $a_p = 17,2$ э. Авторы²⁰⁹ считают, что для этих анион-радикалов наиболее пригодна модель сверхсопряжения, когда спиновая плотность попадает с $2p\pi$ -орбитали углерода прямо на $3s$ -орбиталь фосфора; спиновая поляризация менее вероятна.

Гюлик и Геске²¹⁰ генерировали анион-радикалы диалкил(p -нитрофенил)- и диарил(p -нитрофенил) фосфатов методом электрохимического восстановления и обнаружили в их спектрах ЭПР расщепления на протонах p -нитрофенильной группы, ядрах ^{14}N и ^{31}P . Константа расщепления $a_p = 7 - 8$ э; в анион-радикале $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}p^-$ она возрастает до $13,6$ э. Авторы²¹⁰ полагают, что передача спиновой плотности на фосфор происходит по механизму сверхсопряжения, хотя в интервале $(+25^\circ) - (-45^\circ)$ a_p не изменялось. Гюлик²¹¹ интерпретировал расщепления на ядре ^{31}P в спектрах ЭПР анион-радикалов O -(дифенилфосфорил)-2,6-ди- R -4-нитрофенолов посредством комбинированной модели, в которой сочетаются эффекты спиновой поляризации и сверхсопряжения. Для анион-радикала $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})\text{SC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}p^-$ $a_p = 24,8$ э, либо вследствие прямого π -сопряжения благодаря $3d$ -орбиталям серы.

либо ввиду уменьшения валентного угла PSC по сравнению с РОС, приводящему к большей подаче спиновой плотности на фосфор по механизму сверхсопряжения. На основании величин a_N и потенциалов $E_{1/2}$ анион-радикалов, исследованных в работе ²¹¹, сделан вывод, что электронное влияние группы $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{O}$ и атома Н примерно одинаково.

Лассман и сотр. ²¹² установили, что константы расщепления a_N и a_P в спектрах ЭПР анион-радикалов диэтил-(*p*-нитрофенил)фосфата (пара-оксона) и диметил-(*p*-нитрофенил)фосфата (паратриона) несколько различны. Кроме того, они зависят от аниона соли, служащей электролитическим фоном: для анион-радикала паратриона с NEt_4I $a_P=6,12$ э, с NEt_4ClO_4 —9,71 э. Очевидно, при электрохимическом генерировании анион-радикалы образуют ассоциаты с ионами фона; величины спиновой плотности на фосфорильной группе и других полярных группах чувствительны к природе этих ассоциатов.

Анион-радикал $\text{PhP}(\text{O})\text{Cl}_2^-$, генерированный γ -облучением $\text{PhP}(\text{O})\text{Cl}_2$ при -196°C ²¹⁶, имеет тригонально-бипирамидальную структуру с заметной локализацией неспаренного электрона на *s*-орбитали фосфора, как и POCl_3^- (табл. 9). По-видимому, при двух возможностях присоединения электрона к молекуле (на атом фосфора или на фенильное кольцо) предпочтительное направление присоединения зависит от относительного сродства к электрону обоих центров, а при низких температурах — и от степени искажения, необходимой для образования наиболее стабильной конформации анион-радикала ²¹⁷. Трехцентровая σ^* МО $\text{Cl}-\text{P}-\text{Cl}$ должна, следовательно, лежать ниже, чем π^* МО фенильного кольца.

6. Анион-радикалы со связью $\text{P}=\text{N}$

В работах ^{218–220} исследованы спектры ЭПР анион-радикалов фосфазосоединений $\text{R}_3\text{PNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}p^-$, генерированных на катоде в ацетонитриле или диметилформамиде; первая стадия электрохимического восстановления этих веществ — обратимый одноэлектронный процесс ²²¹. Константы расщепления $a_N(\text{NO}_2)=11,0\text{—}13,5$ э, $a_P=3,5\text{—}5,5$ э; обе константы зависят от электронной природы заместителей R. Если один из $\text{R}=\text{Ph}$, наблюдаются также незначительные (0,2—0,3 э) расщепления на протонах этого фенильного кольца. Авторы ^{218–220} заключили, что в анион-радикалах фосфазоаренов существует π -электронная система, включающая фосфазогруппу. В этом предположении был проведен расчет π -электронного строения фосфазоаренов по Хюккелю и спиновых плотностей по Мак-Лечлану ²²². Рассчитанные энергии нижних вакантных π -орбиталей коррелируются с потенциалами $E_{1/2}$ фосфазоаренов ²²¹, а величины констант расщепления, найденные из расчетных спиновых плотностей, отлично согласуются с экспериментом. Расщепление на ядре ^{14}N иминного азота, согласно расчету ²²², не превышает 0,2 э и поэтому не наблюдается в спектрах ЭПР ^{218, 219}.

В анион-радикалах $\text{Ph}_3\text{PNXC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}p^-$ ($\text{X}=\text{S}, \text{SO}$) неспаренный электрон делокализован лишь на *p*-нитрофенильном остатке ²¹⁸. Таким образом, мостиковые группы $-\text{S}-$ и $-\text{SO}-$ препятствуют вхождению фосфазогруппы в систему π -сопряжения. Нарушение этой системы происходит и в анион-радикале $(p\text{-F}_3\text{CC}_6\text{H}_4)_3\text{POC}_6\text{H}_4\text{OO}_2\text{-}p^-$, спектр ЭПР которого сходен со спектром анион-радикала *p*-нитроанилина ²¹⁹; вероятно, в этом случае *3d*-орбитали фосфора участвуют преимущественно в образовании связи $\text{P}-\text{R}$, а не $\text{P}-\text{N}$.

Олкок и Бердсэлл ²²³ генерировали электрохимическим методом в диметилформамиде анион-радикалы $(\text{PNR}_2)_3^-$ где $\text{R}=\text{Ph}$ и OAg ; $(\text{PNF}_2)_3$ и $(\text{PNCI}_2)_3$ в этих условиях не восстанавливаются в анион-ра-

дикалы. Из спектров ЭПР анион-радикалов, полученных в ²²³, следует, что неспаренный электрон не делокализован по фосфазеновому циклу. Этот вывод полностью подтвержден в работе ²²⁴, где при низкотемпературном гамма-облучении тримера фосфонитрилхлорида получен спектр ЭПР $(\text{PNCl}_2)_3^-$. Он характеризуется значительным изотропным расщеплением на одном ядре ³¹P. Таким образом, неспаренный электрон локализован на одном атоме фосфора, гибридизация которого, вероятно, отвечает конфигурации тригональной бипирамиды, как и в фосфоранильных радикалах.

7. Анион-радикал PF_6^-

Мортон ⁶⁷ обнаружил при облучении NH_4PF_6 около 20° изотропный спектр ЭПР радикала, содержащего атом фосфора и четыре эквивалентных атома фтора и идентифицированного как PF_4^- . Эткинс и Саймонс ⁶⁸ наблюдали аналогичный спектр при гамма-облучении KPF_6 и отметили, что при —63° он сильно уширяется; при —73° и ниже атомы фтора становятся неэквивалентными, как предполагалось, вследствие «замораживания» псевдовращения в PF_4^- . Недавно Мишра и Саймонс ²²⁵ показали, что в этом спектре наблюдается дополнительное дублетное расщепление ($a=2,3$ гс); следовательно, образующаяся парамагнитная частица — не PF_4^- , а анион-радикал PF_5^- . Такой процесс более вероятен и по общим соображениям. Четыре атома фтора в PF_5^- остаются эквивалентными и при 20° и при —196°; уширение компонент спектра ЭПР, обнаруженное в ⁶⁸, объясняется не псевдовращением, а заторможенным вращением всего анион-радикала.

* * *

В целом можно заключить, что свободные радикалы и ион-радикалы соединений фосфора — довольно специфический класс радикалов. Лишь фосфинильные радикалы по свойствам сходны с аминильными, которым они формально аналогичны. Свойства других свободных радикалов, содержащих фосфор, в значительной мере определяются особенностями природы химических связей фосфора по сравнению с химическими связями элементов второго периода. Детальное изучение их свойств, несомненно, важно для развития наших представлений о стереохимии и реакционной способности соединений фосфора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ван Везер, Фосфор и его соединения, ИЛ, М., 1962, стр. 90.
2. R. H. Dalton, C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. (A), 125, 294 (1929).
3. M. S. Kharasch, E. V. Jensen, W. H. Urry, J. Am. Chem. Soc., 67, 1864 (1945).
4. Л. З. Соболевский, Ю. М. Зиновьев, М. А. Энглин, ДАН, 67, 293 (1949); 73, 333 (1950).
5. C. Walling, M. S. Pearson, Topics in Phosphorus Chemistry, vol. 3, Interscience Publishers, New York — London — Sydney, 1966, стр. 1.
6. Р. Хадсон, Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений, «Мир», М., 1967.
7. H. Horsfield, J. R. Morton, D. H. Whiffen, Mol. Phys., 4, 475 (1961).
8. J. K. Wan, J. R. Morton, H. J. Bernstein, Canad. J. Chem., 44, 1957 (1966).
9. R. W. Fessenden, R. H. Schuler, J. Chem. Phys., 45, 1845 (1966).
10. W. Nelson, G. Jackel, W. Gordy, Там же, 52, 4572 (1970).
11. R. W. Rudolph, R. C. Taylor, R. W. Parry, J. Am. Chem. Soc., 88, 3729 (1966).
12. M. S. Wei, J. H. Current, J. Gendell, J. Chem. Phys., 52, 1592 (1970).
13. G. F. Kokoszka, F. E. Brinckmann, J. Am. Chem. Soc., 92, 1199 (1970).
14. L. Andrews, D. L. Frederick, J. Phys. Chem., 73, 2774 (1969).
15. T. Kennedy, R. S. Sinclair, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 1125 (1970).
16. D. A. Ramsay, Nature, 178, 374 (1956).

17. R. N. Dixon, G. Dixbury, D. A. Ramsay, *Proc. Roy. Soc. (A)*, **296**, 137 (1967).
18. D. Solan, P. L. Timms, *Chem. Commun.*, **1968**, 1541.
19. R. L. Morehouse, J. J. Christiansen, W. Gordy, *J. Chem. Phys.*, **45**, 1747 (1966).
20. S. Sugimoto, K. Kuwata, S. Ohnishi, I. Nitta, *Nippon Hoshasen Kobunshi Kenkyu Kyokai Nempo*, **7**, 199 (1965).
21. S. K. Wong, J. K. Wan, *Spectroscopy Letters*, **3**, 135 (1970).
22. K. U. Ingold, *J. Chem. Soc., Perkin II*, **1973**, 420.
23. D. Kilcast, C. Thomson, *J. Chem. Soc., Faraday II*, **1972**, 435.
24. J. C. Cobb, A. Hinchliffe, *Chem. Phys. Letters*, **24**, 75 (1974).
25. J. Pellon, *J. Polymer Sci.*, **43**, 537 (1960).
26. M. L. Kaufman, C. E. Griffin, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 769.
27. L. Horner, J. Dörge, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 763.
28. R. S. Davidson, R. A. Sheldon, S. Trippett, *J. Chem. Soc. (C)*, **1966**, 722.
29. S. K. Wong, W. Sytnyk, J. K. Wan, *Canad. J. Chem.*, **49**, 994 (1971).
30. J. Pellon, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1915 (1961).
31. M. M. Rauhut, H. A. Currier, A. M. Semsel, V. P. Wystrach, *J. Org. Chem.*, **26**, 5138 (1961).
32. Б. А. Арбузов, Г. М. Винокурова, И. А. Александрова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1962**, 290.
33. G. M. Burch, H. Goldwhite, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 1083.
34. R. Brandon, R. N. Haszeldine, P. J. Robinson, *J. Chem. Soc., Perkin II*, **1973**, 1295.
35. J. R. Little, P. F. Harlan, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 96 (1966).
36. T. Saegusa, Y. Ito, N. Yasuda, T. Hotaka, *J. Org. Chem.*, **35**, 4238 (1970).
37. C. M. L. Kerr, K. Websler, F. Williams, *Mol. Phys.*, **25**, 1461 (1973).
38. K. Terauchi, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 1736 (1968).
39. A. G. Davies, D. Griller, B. P. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1782 (1972).
40. I. S. Ginns, S. P. Mishra, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc., Dalton*, **1973**, 2509.
41. A. Begum, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. (A)*, **1971**, 2065.
42. M. Geoffroy, E. A. C. Lucken, *Mol. Phys.*, **22**, 257 (1971).
43. A. Begum, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc., Faraday II*, **1973**, 43.
44. Я. А. Левин, А. В. Ильясов, Д. Г. Победимский, Э. И. Гольдфарб, И. И. Сайдашев, Ю. Ю. Самитов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1970**, 1680.
45. Я. А. Левин, А. В. Ильясов, Э. И. Гольдфарб, Там же, **1972**, 1676.
46. Д. Г. Победимский, Ю. Ю. Самитов, Э. И. Гольдфарб, П. А. Кирпичников, *ТЭХ*, **8**, 327 (1972).
47. Ya. A. Levin, A. V. Il'yasov, E. I. Goldfarb, E. I. Vorkunova, *Org. Magn. Resonance*, **5**, 487 (1973).
48. D. G. Pobedimsky, P. A. Kirpichnikov, Yu. Yu. Samitov, E. I. Goldfarb, Там же, **5**, 503 (1973).
49. A. R. Stiles, W. E. Vaughan, F. F. Rust, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 714 (1958).
50. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, *ЖОХ*, **29**, 3342 (1959).
51. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, О. С. Дурова, Там же, **31**, 2656 (1961).
52. Е. Ф. Бугеренко, Е. А. Чернышев, А. Д. Петров, *ДАН*, **143**, 840 (1962).
53. М. И. Кабачник, Чжан Жун-юй, Е. Н. Цветков, *ЖОХ*, **32**, 3351 (1962).
54. N. Kornblum, G. D. Cooper, J. E. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3013 (1950).
55. Г. П. Миклухин, А. Ф. Рекашева, *ДАН*, **85**, 827 (1952).
56. А. Ф. Левит, Л. А. Киприанова, И. П. Грагеров, Там же, **213**, 634 (1973).
57. E. F. Jason, E. K. Fields, *J. Org. Chem.*, **27**, 1402 (1962).
58. Б. А. Арбузов, Л. М. Катаева, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1962**, 172.
59. Б. А. Арбузов, Чжан Цзин-лин, Там же, **1963**, 1934, 1941, 1945.
60. J. Michalski, W. Stec, A. Zwierzak, *Chem. Ind.*, **1965**, 347.
61. T. Kaufmann, G. Ruckelshaus, D. Glindemann, *Chem. Ber.*, **106**, 1618 (1973).
62. G. Wittig, G. Geissler, *Ann.*, **580**, 44 (1953).
63. Г. А. Разуваев, Н. А. Осанова, *ДАН*, **104**, 552 (1955).
64. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, Н. А. Осанова, Там же, **104**, 733 (1955).
65. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, Н. А. Осанова, *ЖОХ*, **31**, 2191 (1961).
66. Г. А. Разуваев, Н. А. Осанова, И. А. Шляпникова, Там же, **27**, 1466 (1957).
67. J. R. Morton, *Canad. J. Phys.*, **41**, 706 (1963).
68. P. W. Atkins, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4363.
69. D. P. Wyman, J. Y. C. Wang, W. R. Freeman, *J. Org. Chem.*, **28**, 3173 (1963).
70. D. Hellwinkel, *Chem. Ber.*, **102**, 528 (1969).
71. D. Griller, B. P. Roberts, *J. Organomet. Chem.*, **42**, C47 (1972).
72. D. Griller, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc., Perkin II*, **1973**, 1416.
73. L. Horner, A. Mentrup, *Ann.*, **646**, 65 (1961).
74. L. Horner, J. Hauße, *J. Electroanal. Chem.*, **20**, 245 (1969).
75. О. А. Реброва, Н. А. Несмеянов, В. В. Микильшина, О. А. Реутов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1975**, 398.
76. Г. Камай, Ф. М. Харрасова, *ЖОХ*, **27**, 953 (1957).
77. F. Ramirez, N. McCalvie, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5829 (1957).

78. C. Walling, R. Rabinowitz, Там же, 79, 5326 (1957).
79. C. Walling, R. Rabinowitz, Там же, 81, 1243 (1959).
80. C. Walling, O. H. Basedow, E. S. Savas, Там же, 82, 2181 (1960).
81. Д. Г. Победимский, Н. А. Мукменева, П. А. Кирпичников, Усп. химии, 41, 1242 (1972).
82. S. A. Buckler, J. Am. Chem. Soc., 84, 3093 (1962).
83. W. G. Bentrude, R. A. Wielesek, Там же, 91, 2406 (1969).
84. W. G. Bentrude, J. H. Hargis, P. E. Rusek, Chem. Commun., 1969, 296.
85. Я. А. Левин, А. В. Ильясов, Э. И. Гольдфарб, Е. И. Воркунова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1673.
86. Ya. A. Levin, A. V. Il'yasov, E. I. Goldfarb, E. I. Vorkunova, Org. Magn. Resonance, 5, 497 (1973).
87. C. A. McDowell, K. A. R. Mitchell, P. Raghunathan, J. Chem. Phys., 57, 1699 (1972).
88. A. Begum, S. Subramanian, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. (A), 1970, 1323.
89. J. K. Kochi, P. J. Krusic, J. Am. Chem. Soc., 91, 3944 (1969).
90. J. K. Kochi, P. J. Krusic, Chem. Soc. Spec. Publication, 1970, No. 24, 47.
91. P. J. Krusic, W. Mahler, J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 94, 6033 (1972).
92. A. G. Davies, D. Griller, B. P. Roberts, Angew. Chem., 83, 800 (1971).
93. A. G. Davies, D. Griller, B. P. Roberts, J. Chem. Soc., Perkin II, 1972, 993.
94. A. G. Davies, D. Griller, B. P. Roberts, Там же, 1972, 2224.
95. A. G. Davies, R. W. Dennis, D. Griller, B. P. Roberts, J. Organomet. Chem., 40, C33 (1972).
96. R. W. Dennis, B. P. Roberts, Там же, 43, C2 (1972).
97. R. W. Dennis, B. P. Roberts, Там же, 47, C8 (1973).
98. D. Griller, B. P. Roberts, J. Chem. Soc., Perkin II, 1973, 1339.
99. S. B. Pierce, C. D. Cornwell, J. Chem. Phys., 48, 2118 (1968).
100. A. G. Davies, R. W. Dennis, D. Griller, K. U. Ingold, B. P. Roberts, Mol. Phys., 25, 989 (1973).
101. J. Higuchi, J. Chem. Phys., 50, 1001 (1969).
102. V. V. Penkovsky, Yu. I. Gorlov, V International Conference of Organic Phosphorus Chemistry, Gdansk, 1974, abstracts, p. 78.
103. E. L. Muetterties, W. Mahler, R. Schmutzler, Inorg. Chem., 2, 613 (1963); 3, 1298 (1964).
104. P. J. Krusic, P. Meakin, Chem. Phys. Letters, 18, 347 (1973).
105. G. Boekstein, E. H. J. M. Jansen, H. M. Buck, Chem. Commun., 1974, 118.
106. A. G. Davies, M. J. Parrot, B. P. Roberts, Там же, 1974, 973.
107. A. G. Davies, M. J. Parrot, B. P. Roberts, Там же, 1974, 27.
108. W. G. Bentrude, T. B. Min, J. Am. Chem. Soc., 94, 1025 (1972).
109. R. E. Atkinson, J. I. G. Cadogan, J. T. Sharp, J. Chem. Soc. (B), 1969, 138.
110. R. S. Davidson, Tetrahedron, 25, 3383 (1969).
111. J.-J. L. Fu, W. G. Bentrude, J. Am. Chem. Soc., 94, 7710 (1972).
112. J.-J. L. Fu, W. G. Bentrude, C. E. Griffin, Там же, 94, 7717 (1972).
113. W. G. Bentrude, E. R. Hansen, W. A. Khan, P. E. Rogers, Там же, 94, 2867 (1972).
114. W. G. Bentrude, E. R. Hansen, W. A. Khan, T. B. Min, P. E. Rogers, Там же, 95, 2286 (1973).
115. W. G. Bentrude, J.-J. L. Fu, P. E. Rogers, Там же, 95, 3625 (1973).
116. T. R. Emerson, C. W. Rees, J. Chem. Soc., 1962, 1917.
117. E. Furimsky, J. A. Howard, J. Am. Chem. Soc., 95, 369 (1973).
118. G. B. Watts, K. U. Ingold, Там же, 94, 2528 (1972).
119. F. R. Mayo, L. J. Durham, K. S. Griggs, Там же, 85, 3156 (1963).
120. B. Fontal, H. Goldwhite, J. Org. Chem., 31, 3804 (1966).
121. Я. А. Левин, Е. К. Трутнева, Б. Е. Иванов, ЖОХ, 44, 1443 (1974).
122. E. A. C. Lucken, J. Chem. Soc. (A), 1966, 1354.
123. A. R. Metcalfe, W. A. Waters, J. Chem. Soc. (B), 1967, 340.
124. A. Begum, S. Subramanian, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. (A), 1970, 1334.
125. C. M. L. Kerr, K. Webster, F. Williams, J. Phys. Chem., 76, 2848 (1972).
126. P. J. Krusic, J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 91, 6161 (1969).
127. П. Эткинс, М. Саймонс, Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов, «Мир», М., 1970.
128. W. Damerau, G. Lassmann, K.-H. Lohs, Ztschr. Chem., 11, 182 (1971).
129. W. Damerau, G. Lassmann, K.-H. Lohs, J. Magn. Resonance, 5, 408 (1971).
130. T. Kawamura, J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 94, 648 (1972).
131. M. C. R. Symons, Там же, 94, 8589 (1972).
132. A. Begum, A. R. Lyons, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. (A), 1971, 2388.
133. А. Е. Арбузов, Ф. Г. Валитова, А. В. Ильясов, Б. М. Козырев, Ю. В. Яблоков, ДАН, 147, 839 (1962).
134. Ф. Г. Валитова, Ю. М. Рыжманов, Там же, 170, 1124 (1966).
135. A. Begum, A. R. Lyons, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. (A), 1971, 2290.
136. A. R. Lyons, M. C. R. Symons, J. Am. Chem. Soc., 95, 3484 (1973).

137. A. R. Lyons, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc., Faraday II, 1972, 622.
138. A. R. Lyons, G. W. Neilson, M. C. R. Symons, Chem. Commun., 1972, 507.
139. F. Ramirez, S. Dershowitz, J. Am. Chem. Soc., 78, 5614 (1956).
140. F. Ramirez, S. Dershowitz, Там же, 81, 587 (1959).
141. E. A. C. Lucken, F. Ramirez, V. P. Catto, D. Rhum, S. Dershowitz, Tetrahedron, 22, 637 (1966).
142. P. D. Bartlett, E. F. Cox, R. E. Davis, J. Am. Chem. Soc., 83, 103 (1961).
143. E. A. C. Lucken, J. Chem. Soc., 1963, 5123.
144. E. Müller, H. Eggensperger, B. Teissler, K. Scheffler, Naturforsch., 18b, 984 (1963).
145. E. Müller, H. Eggensperger, K. Scheffler, Ann., 658, 103 (1962).
146. G. Boekstein, W. G. Voncken, E. H. J. M. Jansen, H. M. Buck, Rec. trav. chim., 93, 69 (1974).
147. M. Finkelstein, J. Org. Chem., 27, 4076 (1962).
148. R. L. Powell, C. D. Hall, J. Am. Chem. Soc., 91, 5403 (1969).
149. K. Dimroth, N. Greif, H. Perst, F. Steuber, Angew. Chem., 79, 58 (1967).
150. K. Dimroth, N. Greif, W. Städe, F. Steuber, Там же, 79, 725 (1967).
151. K. Dimroth, Colloq. CNRS, 1970, No. 182.
152. K. Dimroth, W. Städe, Angew. Chem., 80, 966 (1968).
153. K. Dimroth, A. Hettche, W. Städe, F. Steuber, Там же, 81, 784 (1969).
154. G. Märkl, A. Merz, Tetrahedron Letters, 1969, 1231.
155. E. A. C. Lucken, C. Mazeline, J. Chem. Soc. (A), 1966, 1074; 1967, 439.
156. A. R. Lyons, G. W. Neilson, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc., Faraday II, 1972, 807.
157. E. A. C. Lucken, J. Chem. Soc. (A), 1966, 1357.
158. H. M. Buck, A. H. Huizer, S. J. Oldenburg, P. Schipper, Rec. trav. chim., 89, 1085 (1970).
159. H. M. Buck, A. H. Huizer, S. J. Oldenburg, P. Schipper, Phosphorus, 1, 97 (1971).
160. R. J. Boyd, M. A. Whithead, J. Chem. Soc., Dalton, 1972, 81.
161. L. J. Aarons, M. F. Guest, M. B. Hall, I. H. Hillier, J. Chem. Soc., Faraday II, 1973, 643.
162. Yu. I. Gorlov, I. I. Ukrainsky, V. V. Penkovsky, Theoret. Chim. Acta (Berl.), 34, 31 (1974).
163. R. D. Dalton, S. A. Liebman, J. Am. Chem. Soc., 91, 1194 (1969).
164. R. D. Rieke, R. A. Copenhaver, A. M. Aguiar, M. S. Chattha, J. C. Williams, Chem. Commun., 1972, 1130.
165. M. Hanna, L. J. Altman, J. Chem. Phys., 36, 1788 (1962).
166. J. R. Morton, J. Phys. Chem. Solids, 24, 209 (1963).
167. J. R. Morton, Mol. Phys., 6, 193 (1963).
168. F. G. Herring, J. H. Hwang, W. C. Lin, C. A. McDowell, J. Phys. Chem., 70, 2487 (1966).
169. A. Serway, S. A. Marshall, J. Chem. Phys., 45, 4098 (1966).
170. S. Schlick, B. L. Silver, Z. Luz, Там же, 52, 1232 (1970).
171. J. R. Morton, Mol. Phys., 5, 217 (1962).
172. P. W. Atkins, N. Keen, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc., 1963, 250.
173. R. W. Fessenden, J. Magn. Resonance, 1, 227 (1969).
174. A. Begum, S. Subramanian, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. (A), 1971, 700.
175. A. L. J. Beckwith, Austral. J. Chem., 25, 1887 (1972).
176. B. C. Gilbert, J. P. Larkin, R. O. C. Norman, P. M. Storey, J. Chem. Soc., Perkin II, 1972, 1508.
177. M. Geoffroy, E. A. C. Lucken, Mol. Phys., 24, 335 (1972).
178. M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. (A), 1970, 1998.
179. G. Adevik, G. Lagercrantz, Acta chem. scand., 24, 2253 (1970).
180. M. Hanna, J. Chem. Phys., 37, 685 (1962).
181. A. D. Britt, E. T. Kaiser, J. Phys. Chem., 69, 2775 (1965).
182. M. I. Kabachnik, Tetrahedron, 20, 655 (1964).
183. М. И. Кабачник, В. В. Воеводский, Т. А. Мاستрюкова, С. П. Солодовников, Т. А. Мелентьева, ЖОХ, 34, 3234 (1964).
184. Н. В. Елисеєва, В. А. Шарпатый, А. Н. Праведников, Ж. структ. химии, 7, 511 (1966).
185. F. Gerson, H. Plattner, H. Bock, Helv. chim. acta, 53, 1629 (1970).
186. M. H. Hnoosh, R. A. Zingaro, J. Am. Chem. Soc., 92, 4388 (1970).
187. R. E. Dessy, T. Chivers, W. Kitching, Там же, 88, 467 (1966).
188. K. S. V. Santhanam, A. J. Bard, Там же, 90, 1118 (1968).
189. А. В. Ильясов, Ю. М. Каргин, Я. А. Левин, И. Д. Морозова, Б. В. Мельников, А. А. Вафина, Н. Н. Сотникова, В. С. Галеев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 770.
190. А. В. Ильясов, Я. А. Левин, И. Д. Морозова, А. А. Вафина, И. П. Гозман, Е. И. Зороацкая, ДАН, 201, 108 (1971).
191. С. П. Солодовников, А. И. Боканов, Л. И. Чекунина, Б. И. Степанов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 205.

192. А. И. Прокофьев, С. П. Солодовников, И. Г. Малахова, Е. Н. Цветков, М. И. Кабачник, ЖОХ, 43, 2621 (1973).
193. K. Dimroth, F. Steuber, Angew. Chem., 79, 410 (1967).
194. C. Thomson, D. Kilcast, Chem. Commun., 1971, 214.
195. F. Jeffers, P. F. Wigen, J. A. Cowen, Bull. Am. Phys. Soc., 6, 118 (1961).
196. E. Hughes, W. G. Moulton, J. Chem. Phys., 39, 1359 (1963).
197. S. Subramanian, M. C. R. Symons, H. W. Wardale, J. Chem. Soc. (A), 1970, 1239.
198. H. Lozykowski, R. C. Wilson, F. Holuj, J. Chem. Phys., 51, 2309 (1969).
199. M. C. R. Symons, Там же, 53, 857 (1970).
200. F. Holuj, Там же, 54, 1430 (1971).
201. T. Gillbro, F. Williams, J. Am. Chem. Soc., 96, 5032 (1974).
202. A. K. Hoffmann, A. G. Tesch, Там же, 81, 5519 (1959).
203. F. Hein, H. Hecker, Chem. Ber., 93, 1339 (1960).
204. Я. А. Левин, Ю. М. Каргин, В. С. Галеев, В. И. Санникова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 411.
205. А. В. Ильясов, Ю. М. Каргин, Я. А. Левин, Б. В. Мельников, В. И. Галеев, Там же, 1968, 2841.
206. С. П. Солодовников, М. И. Кабачник, Там же, 1972, 2114.
207. С. П. Солодовников, М. И. Кабачник, ТЭХ, 8, 518 (1972).
208. A. H. Cowley, M. H. Hnoosh, J. Am. Chem. Soc., 88, 2585 (1966).
209. B. Allen, A. Bond, J. Phys. Chem., 68, 2439 (1964).
210. W. M. Gulick, D. H. Geske, J. Am. Chem. Soc., 88, 2928 (1966).
211. W. M. Gulick, Там же, 94, 29 (1972).
212. G. Lassmann, W. Damerau, K.-H. Lohs, N. Klimes, Z. Baldjeva, Ztschr. Chem., 10, 297 (1970).
213. M. C. R. Symons, Mol. Phys., 24, 885 (1972).
214. M. C. R. Symons, Там же, 27, 785 (1974).
215. S. P. Mishra, M. C. R. Symons, Tetrahedron 1973, 4061.
216. S. P. Mishra, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. Dalton, 1973, 1494.
217. S. P. Mishra, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. Comm., 1974, 606.
218. В. В. Пеньковский, Б. Н. Кузьминский, Ю. П. Егоров, И. Н. Жмурова, А. П. Мартынюк, ТЭХ, 6, 94 (1970).
219. В. В. Пеньковский, Ю. П. Егоров, И. Н. Жмурова, Б. Н. Кузьминский, Р. И. Юрченко, Там же, 6, 819 (1970).
220. В. В. Пеньковский, Ю. П. Егоров, И. Н. Жмурова, А. П. Мартынюк, А. К. Шурбура, Там же, 9, 112 (1973).
221. В. В. Пеньковский, Ю. П. Егоров, Г. С. Шаповал, ЖОХ, 41, 738 (1971).
222. Ю. П. Егоров, В. В. Пеньковский, Б. Н. Кузьминский, ТЭХ, 7, 601 (1971).
223. H. R. Allcock, W. J. Birdsall, J. Am. Chem. Soc., 91, 7541 (1969).
224. S. P. Mishra, M. C. R. Symons, Chem. Commun., 1973, 313.
225. S. P. Mishra, M. C. R. Symons, Там же, 1974, 279.

Институт органической
химии АН УССР, Киев