

УДК 547.26'118+547.422'118

ОРГАНИЧЕСКИЕ МОНОТИОПИРОФОСФАТЫ

Я. Михальски, В. Раймшисель, Р. Каминьски

Описано современное состояние химии органических монотиопирофосфатов. Рассмотрены методы получения этих соединений и их физические и химические свойства. Значительное внимание уделено симметричным монотиопирофосфатам, их реакциям изомеризации, а также свойствам, отличающим эти изомеры от асимметричных монотиопирофосфатов.

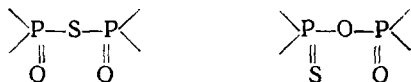
Библиография — 72 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1528
II. Методы получения	1528
III. Строение и физические свойства	1534
IV. Химические свойства	1535

I. ВВЕДЕНИЕ

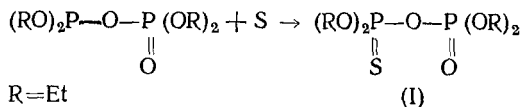
Изомерные монотиопирофосфорные кислоты $H_4P_2O_6S$ в отличие от пирофосфорной (двухфосфорной) кислоты $H_4P_2O_7$ неизвестны в свободном состоянии. Однако известны их сложные эфиры, а также структурные аналоги, содержащие непосредственную связь C—P. Настоящий обзор посвящен химии сложных эфиров монотиопирофосфорных кислот (ТПФ), в молекулах которых атом серы расположен симметрично или асимметрично:



Такие соединения ниже мы будем называть симметричными (*сим*-ТПФ) или асимметричными (*асим*-ТПФ) монотиопирофосфатами. Соединения этого класса заслуживают особого внимания ввиду разнообразия их химических превращений и большого практического значения. Интересны они также и с теоретической точки зрения. Им посвящен обзор¹, который, учитывая развитие химии органических монотиопирофосфатов, в настоящее время является уже недостаточно исчерпывающим.

II. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

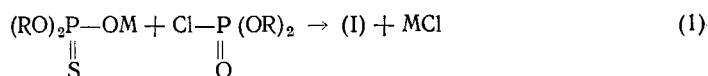
Впервые тетраэтилтиопирофосфат получен в 1931 г. А. Е. и Б. А. Арбузовыми², присоединением серы к смешанному ангидриду диэтилфосфористой и диэтилфосфорной кислот по реакции:



Соединению (I) приписана структура *асим*-ТПФ.

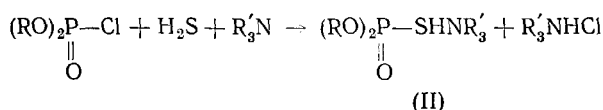
Приблизительно через 20 лет начались новые многочисленные попытки синтеза монотиопирофосфатов. Обширная группа разработанных

ранее методов основывается на фосфорилировании, обычно с помощью диалкилхлорфосфатов, неорганических и органических солей диалкилтиофосфорных кислот³⁻⁶:



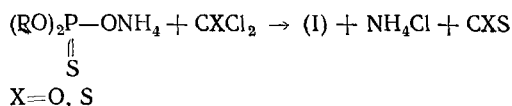
Реакции проводят в апротонных растворителях; применяются натриевые, калиевые и аммониевые соли. Этот метод был модифицирован⁷ для более удобного выделения конечного продукта.

Монотиопирофосфаты были получены в реакции H_2S с диалкилхлорфосфатами в присутствии оснований^{8,9}. Можно считать, что это двухстадийная реакция. В первой стадии, определяющей скорость процесса, образуется соль диалкилтиофосфорной кислоты (II):



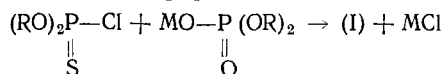
Во второй стадии реакции соль (II) подвергается фосфорилированию по схеме (I).

Тетраалкилтиопирофосфаты (I) получены действием фосгена или тиофосгена на аммониевые соли диалкилтиофосфорных кислот^{1, 10-12}:



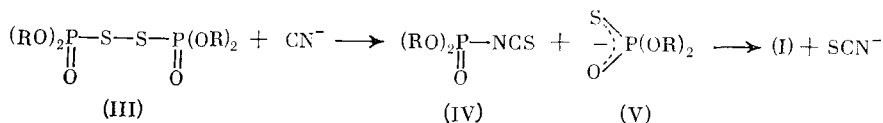
Механизм этой реакции до сих пор не выяснен достаточно полно.

Аналогичный метод синтеза монотиопирофосфатов основан на тиофосфорилировании диалкилфосфорных кислот или их солей⁹:



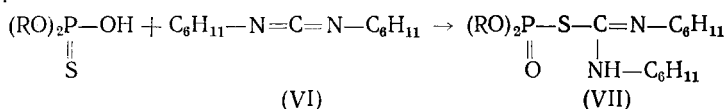
Эта реакция косвенно свидетельствует о несимметричной структуре (I).

Специального обсуждения требует реакция между дифосфодисульфидами (III) и цианистым калием¹³. Дисульфиды (III) легко образуются при окислении солей диалкилтиофосфорных кислот¹⁴, вследствие чего этот метод синтеза ТПФ имеет препаративное значение. Проведенные в нашей лаборатории¹⁵ исследования по синтезу и химии фосфорорганических тиоцианатов указывают на двухстадийный ход реакции:



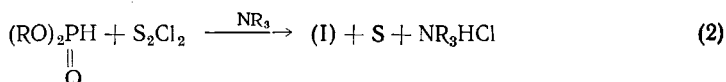
В качестве промежуточного продукта образуется весьма неустойчивый тиоцианат, который превращается в изотиоцианат (IV) и затем реагирует с образовавшимся анионом диалкилтиофосфорной кислоты (V). Хорошо видна аналогия между этой реакцией и реакциями фосфорилирования тиофосфорных кислот, протекающими по схеме (1).

К этому же типу реакций принадлежит и реакция конденсации диалкилфосфорных кислот с дициклогексилкарбодиимидом (VI)⁹. В этой двухстадийной реакции сначала образуется промежуточный аддукт

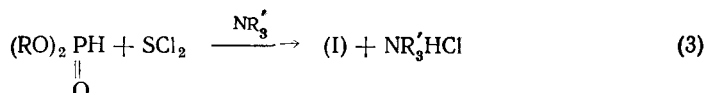
(VII)¹⁶:

Во второй стадии (VII) фосфорилирует другую молекулу тиофосфорной кислоты.

Следует упомянуть еще два метода получения тетраалкилтиопирофосфатов. Первый из них основан на реакции диалкилфосфитов с S_2Cl_2 в присутствии амина¹⁷⁻¹⁹:



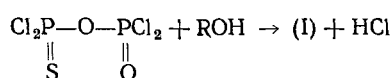
Конечный продукт выделяется из реакционной смеси дистилляцией. Второй метод основан на реакции диалкилфосфитов с SCl_2 в присутствии третичных аминов¹⁸⁻²³:



Амин и двухлористая сера могут быть заменены хлористым диалкиламинсульфенилом $\text{R}_2'\text{NSCl}$ ^{20, 21}.

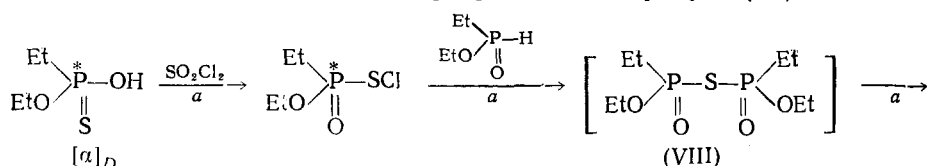
В свете современных знаний можно утверждать, что первичным продуктом реакции (2) является дифосфодисульфид (III), который распадается с образованием *асим*-ТПФ²⁴. В реакции (3) образуется сначала *сим*-ТПФ, который при более высокой температуре и в присутствии амина изомеризуется в *асим*-ТПФ.

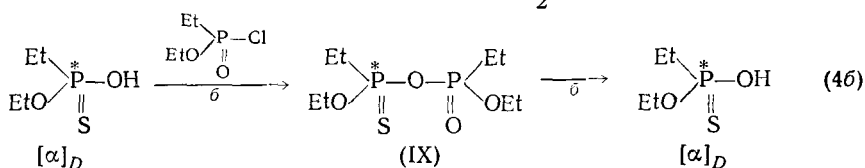
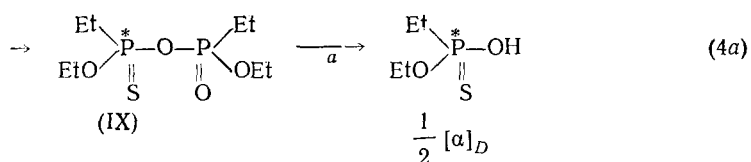
Особым методом синтеза *асим*-ТПФ, при котором не нарушается группировка $(\text{S})\text{P}-\text{O}-\text{P}(\text{O})$ исходного продукта, является алкоголиз тетрахлортиопирофосфата²⁵:



Одновременно протекает алкоголиз связи $\text{P}-\text{O}-\text{P}$.

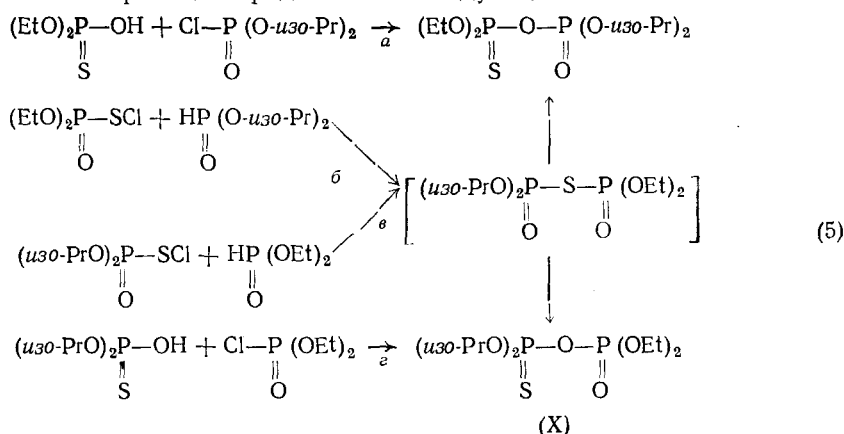
Термохимические оценки указывают на то, что в ТПФ несимметричный скелет устойчивее симметричного на ~ 35 кдж/моль²⁶. Это обстоятельство позволяло предполагать, что устойчивость ТПФ с фрагментом $\text{P}-\text{S}-\text{P}$ должна быть достаточной для их выделения. В 1962 г. стереохимическим методом было доказано^{27, 28}, что в реакции оптически активных S-хлордиалкилтиофосфонатов с эфирами алкилфосфонистой кислоты образуется промежуточный продукт с фрагментами $\text{P}-\text{S}-\text{P}$. Представленный ниже цикл реакций (путь (4а)) приводит к уменьшению вдвое оптической активности исходной тиофосфоновой кислоты. Такой экспериментальный результат может быть объяснен только образованием симметричной системы связей $(\text{O})\text{P}-\text{S}-\text{P}(\text{O})$ в промежуточном продукте (VIII), который далее превращается в продукт (IX).





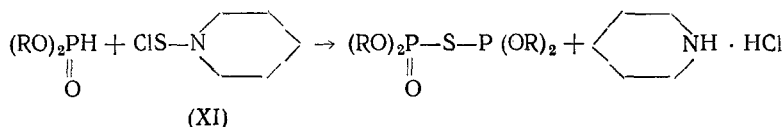
Этот вывод подтвержден циклом реакции (4б), в результате которого оптическая активность субстрата практически не изменялась.

Доказательство образования промежуточного *сим*-ТПФ получено при исследовании реакций S-хлордиалкилтиофосфатов с диалкилфосфитами²⁹. Протекание реакции представлено следующей схемой:

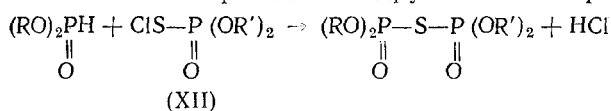


Конечным продуктом реакции (5б) и (5в) является всегда *асим*-ТПФ (X). Это убедительно подтверждает, что реакции (5а) и (5г) фосфорилирования диалкилтиофосфорных кислот при помощи диалкилхлорфосфатов, идущие по схеме (1), ведут непосредственно к образованию связи P—O—P без образования промежуточного продукта с симметричным скелетом.

В дальнейшем было установлено²³, что *сим*-ТПФ образуются в реакции S-хлордиалкилтиофосфата с диалкилфосфитами²³. Общим методом синтеза *сим*-ТПФ оказалась реакция диалкилфосфитов с хлористым S-пиперидилсульфенилом (XI)^{23, 30}, приводящая к *сим*-ТПФ с четырьмя одинаковыми заместителями:



Более общим методом получения *сим*-ТПФ является реакция диалкилфосфитов с S-хлордиалкилтиофосфатом (XII)^{31, 32}, которая позволяет вводить разные заместители при одном и другом атомах фосфора:



$$(\text{RO})_2\text{PH} + \text{ClS}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{P}}}(\text{OR}')_2 \rightarrow \left[(\text{RO})_2\overset{\oplus}{\underset{\text{OH}}{\underset{\parallel}{\text{P}}}}-\text{S}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{P}}}(\text{OR}')_2 \right] \text{Cl}^\ominus$$

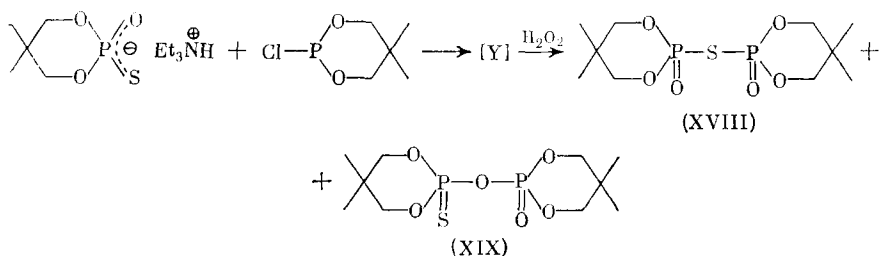
(XIII)

$$\begin{array}{c}
 \left[\begin{array}{c} \text{(RO)}_2\text{P}^+-\text{S}-\text{P}(\text{OR}')_2 \\ | \quad \quad \quad || \\ \text{OR} \quad \quad \quad \text{O} \end{array} \right] \text{Cl}^- \begin{cases} \longrightarrow (\text{RO})_2\text{P}(=\text{O})-\text{S}-\text{P}(=\text{O})(\text{OR}')_2 + \text{RCl} \\ \longrightarrow (\text{RO})_3\text{P} + \text{Cl}-\text{P}(=\text{O})(\text{OR}')_2 \\ \quad \quad \quad || \quad \quad \quad || \\ \quad \quad \quad \text{S} \quad \quad \quad \text{O} \end{cases} \\
 \text{(XIV)}
 \end{array}$$
$$\begin{aligned} & (RO)_2POX + (III) \longrightarrow \left[(RO)_2\overset{\oplus}{P}(OX) - S - \overset{\overset{O}{\parallel}}{P}(OR')_2 \right] \overset{\overset{O}{\parallel}}{P}(OR')_2 \longrightarrow \\ & \quad X = H, R \qquad \qquad \qquad (XV) \\ & \begin{array}{l} \longrightarrow (R'O)_2\overset{\overset{O}{\parallel}}{P} - SX + (RO)_2\overset{\overset{O}{\parallel}}{P} - O - \overset{\overset{O}{\parallel}}{P}(OR')_2 \\ \qquad \qquad \qquad (XS) \qquad \qquad \qquad (OS) \\ \qquad \qquad \qquad (XVI) \\ \longrightarrow (RO)_2\overset{\overset{O}{\parallel}}{P} - SX + (R'O)_2\overset{\overset{O}{\parallel}}{P} - O - \overset{\overset{O}{\parallel}}{P}(OR)_2 \\ \qquad \qquad \qquad S \qquad \qquad \qquad O \\ \qquad \qquad \qquad (XVI) \\ \longrightarrow (RO)_2\overset{\overset{O}{\parallel}}{P} - OX + (R'O)_2\overset{\overset{O}{\parallel}}{P} - O - \overset{\overset{O}{\parallel}}{P}(OR')_2 \\ \qquad \qquad \qquad S \qquad \qquad \qquad O \\ \qquad \qquad \qquad (XVII) \end{array} \end{aligned}$$

Если в промежуточном продукте (XV) заместитель (X) — это атом водорода ($X=H$), то катион комплекса (XV) идентичен с катионом соединения и распад (XV) приводит к *сим*-ТПФ. Если X — это алкильная группа, то в катионе (XV) существуют три электрофильных центра: заместитель X и два атома фосфора; при этом протекают три параллельные реакции замещения анионом, так как диалкилирование катиона (XV) медленнее депротонирования катиона (XIII). Продуктами реак-

ции замещения у алкильной группы X являются триалкилтиофосфат (XVI) и два изомерных *асим*-ТПФ, образующиеся вследствие изомеризации симметричного скелета. Две другие реакции протекают в результате замещения анионом у двух атомов фосфора. Замещение у фосфониевого атома P^+ приводит к триалкилтиолфосфату (XVI) и *асим*-ТПФ, в то время как замещение у атома фосфора фосфорильной группы ведет к образованию триалкилтионфосфата (XVII) и *асим*-ТПФ с четырьмя одинаковыми заместителями. По аналогичной схеме идут также реакции дисульфида *бис*-(2-оксо-5,5-диметил-1,3,2-диоксафосфоринанила) с трифенилфосфином³⁶. Продуктами этой реакции являются *асим*-ТПФ и ди-тиопирофосфат.

Следует вспомнить о первом³⁷ синтезе устойчивого симметричного монотиопирофосфата; это был сульфид *бис*-(2-оксо-5,5-диметил-1,3,2-диоксафосфоринанила) (XVIII), полученный из аммониевой соли тиофосфорной кислоты и хлорфосфита:



Для полученного в первой стадии синтеза неидентифицированного неустойчивого продукта Y можно предположить три изомерные структуры³⁸: $(\text{O})\text{P}-\text{S}-\text{P}$, $(\text{O})\text{P}-\text{P}(\text{S})$ и $(\text{S})\text{P}-\text{O}-\text{P}$. Окисление продукта Y непосредственно после синтеза ведет к *сим*-ТПФ (XVIII), в то время как окисление Y после хранения приводит к *асим*-ТПФ (XIX). Первоначальные попытки получения *сим*-ТПФ окислением веществ, содержащих фрагмент $\text{P}-\text{S}-\text{P}$, всегда приводили к несимметричному изомеру^{39, 40}.

В общем методы получения ТПФ можно разделить на две группы: реакции, непосредственно приводящие к *асим*-ТПФ, и реакции, в которых образуются *сим*-ТПФ, по крайней мере в качестве переходных продуктов. К первой группе принадлежат реакции фосфорилирования диалкилтиофосфорных кислот или тиофосфорилирования диалкилфосфорных кислот соединениями типа галогенангидридов диалкилфосфорных кислот. При этом первый или второй субстраты часто являются промежуточными продуктами, образующимися в реакционной среде. Мы считаем, что к этой группе методов также можно причислить ряд описанных в литературе приводящих к ТПФ реакций, механизмы которых до сих пор не полностью исследованы^{18, 41-45}. Вторая группа методов получения ТПФ основана на реакциях диалкилфосфитов с соединениями сульфенильной серы. В этих реакциях, идущих через стадию фосфониевого комплекса, образуются *сим*-ТПФ, однако часто их невозможно выделить из реакционной среды^{18-22, 31, 46-49} вследствие изомеризации. Присутствие аминов, кислот или аммониевых солей, а также неправильная методика очистки продукта приводят к быстрому переходу *сим*-ТПФ в *асим*-ТПФ. В свете этих фактов понятно, почему во многих ранних работах получались исключительно *асим*-ТПФ. С формальной точки зрения изомеризацию *сим*-ТПФ в *асим*-ТПФ можно считать эффективным методом получения последних.

III. СТРОЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Тетраалкилмонотиопирофосфаты — маслянистые, нелетучие жидкости, хорошо растворимые в органических растворителях и плохо — в воде. Некоторые из них — кристаллические вещества, например производные неопентилового гликоля и спирта.

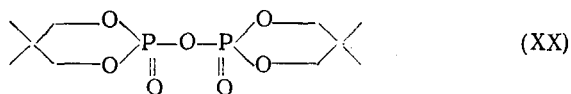
Давно известна высокая биологическая активность *асим*-ТПФ, которые являются ядами, блокирующими холинэстеразную систему^{50, 51}. Учитывая сильные фосфорилирующие свойства *сим*-ТПФ, можно ожидать, что они также обладают высокой биологической активностью. Работа с ТПФ требует осторожности.

Спектральные и некоторые другие свойства монотиопирофосфатов описаны в^{30–32}. Наиболее характерными являются ИК- и ЯМР³¹P-спектры. ИК-спектры *сим*-ТПФ содержат полосу поглощения в области 520—545 см⁻¹, соответствующую колебаниям связей Р—S—Р. Характерная полоса группы Р=О появляется при 1270—1315 см⁻¹, причем для *сим*-ТПФ она смещена в сторону низшего волнового числа. Полосы поглощения группы Р=S и фрагмента Р—О—Р *асим*-ТПФ менее интенсивны и обычно выступают в области деформационных колебаний связей алкильных заместителей.

Как можно предвидеть, сигналы ядер фосфора в спектре ЯМР³¹P монотиопирофосфатов после развязки спинного взаимодействия ядер Р и Н имеют вид пары разделенных синглетов. В спектрах *сим*-ТПФ с четырьмя одинаковыми заместителями наблюдаются синглетные сигналы ЯМР³¹P. Химический сдвиг фосфорильной группы *сим*-ТПФ относительно Н₃РO₄ составляет —15÷—5 м. д. В спектрах *асим*-ТПФ химические сдвиги фосфорильной и тиофосфорильной групп равны 12÷25 и —55÷—40 м. д. соответственно.

Для подтверждения несимметричной структуры *асим*-ТПФ были использованы ИК-спектры^{9, 54} и спектры комбинационного рассеяния⁵⁵. В настоящее время наиболее удобной методикой исследования строения ТПФ и их идентификации является спектроскопия ЯМР³¹P и дополнительно ЯМР¹H. Недавно *асим*-тетраэтилмонотиопирофосфат был использован для исследования структуры органических соединений с помощью эффекта Фарадея⁵⁶.

Изучена структура кристаллической решетки⁵⁷ циклически замещенных монотиопирофосфатов (XVIII) и (XIX) и аналогичного циклического пирофосфата (XX).



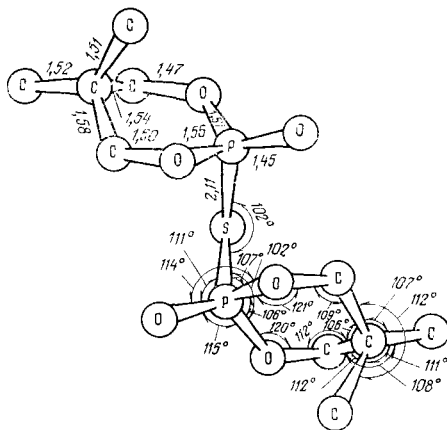
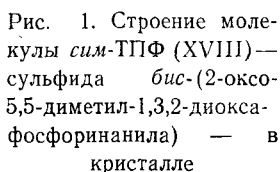
Результаты рентгенографических исследований представлены в табл. 1. *асим*-ТПФ (XIX) и пирофосфат образуют изоструктурные кристаллы в

ТАБЛИЦА 1

Кристаллографические данные для сложных эфиров неопентилового гликоля пирофосфорной и монотиопирофосфорных кислот⁵⁷

Соединение	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки				Рентгенографическая плотность, г·см ⁻³
		число молекул	постоянные решетки, Å			
			a	b	c	
(XVIII)	<i>Pbcn</i>	4	18,66	9,25	9,05	1,40
(XIX)	<i>Pbca</i>	8	27,96	9,84	11,28	1,41
(XX)	<i>Pbca</i>	8	26,90	10,00	11,13	1,39

форме ромбических бипирамид. У *сим*-ТПФ (XVIII) также ромбическая решетка, но с другой симметрией и параметрами элементарной ячейки. Молекула соединения (XVIII), строение которой в кристалле⁵⁸ представлено на рис. 1, в противоположность пирофосфату⁵⁹ и *асим*-ТПФ имеет двойную ось симметрии, лежащую в плоскости системы связей P—S—P и проходящую через центральный атом S. Для этой молекулы характерны длинные связи P—S и относительно отдаленные атомы кислорода в группах P=O. Диоксафосфоринановые кольца в гетероатомных частях более плоские, чем у циклогексана. Такое сплющивание кольца типично также и для других диоксафосфоринанов^{59, 60}. Цент-



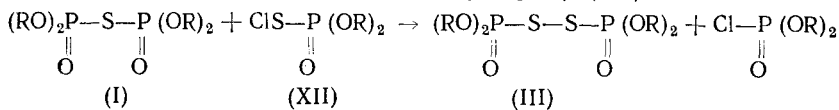
ральный атом S в молекуле *сим*-ТПФ, так же как и центральный атом O в молекуле пирофосфата, находятся в кристалле в аксиальных положениях^{58, 59} по отношению к главной плоскости диоксафосфоринановых колец. В растворах такое строение молекулы (XVIII), по-видимому, не типично, так как из спектров ЯМР ¹H растворов следует экваториальное⁶¹ расположение атома S.

IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Молекулы тетраалкилмонотиопирофосфатов содержат три вида реакционных центров: электрофильные атомы фосфора и углерода и нуклеофильный атом серы. Вследствие этого для ТПФ характерны три типа реакций.

Химические свойства органических монотиопирофосфатов в основном определяются наличием около атомов фосфора двух сильных электрофильных центров и «хороших» уходящих групп. В этом смысле ТПФ похожи на свои кислородные аналоги — пирофосфаты.

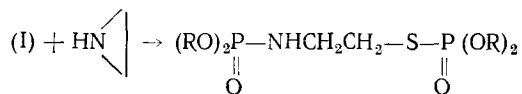
Примерами реакций, в которых ТПФ проявляют нуклеофильные свойства, являются реакция *асим*-ТПФ с элементарным хлором, в результате которой образуется смесь продуктов содержащих группу P—SCl, а также медленная реакция *сим*-ТПФ с S-хлордиалкилтиофосфатом (XII), приводящая к дифосфодисульфиду (III) ³²:



При нуклеофильном замещении при атомах углерода ТПФ могут проявлять алкилирующие свойства. Такие реакции не были исследованы

систематически, однако после хранения или нагревания *асим*-ТПФ обнаружены соответствующие фосфаты, тиофосфаты и полимерные продукты⁹.

Недавно в патентной литературе была описана реакция присоединения этиленimina к фрагменту P—S—P тиопирофосфатов⁶², приводящая к *бис*-фосфорилированным производным β-меркаптоэтиламина. В случае *сим*-ТПФ реакция протекает по схеме:



В первой стадии реакции, по-видимому, происходит нуклеофильное замещение у атома фосфора; затем анион тиофосфорной кислоты присоединяется к остатку этиламина.

Принимая во внимание разницу энергий связей между атомами кислорода и фосфора или атомами серы и фосфора^{26, 63} в скелетах ТПФ, можно заранее предсказать, что в реакциях фосфорильного центра с нуклеофильными соединениями *сим*-ТПФ будут реагировать более энергично, чем *асим*-ТПФ. Здесь мы имеем дело с интересным случаем присутствия уходящей группы, которая является «лучшей» группой не только из-за устойчивости образующегося аниона, но и вследствие того, что меньше энергия разрывающейся связи.

В симметричных монотиопирофосфатах реакционными центрами являются две фосфорильные группы. Их относительная реакционная способность зависит только от характера заместителей при атомах фосфора. Асимметричные монотиопирофосфаты содержат две разные группы: фосфорильную и тиофосфорильную. Реакции нуклеофильного замещения на фосфорильном центре протекают быстрее, чем на тиофосфорильном^{37, 64}. Участие этой второй реакции удается наблюдать при условии понижения реакционной способности фосфорильного центра соответствующим подбором заместителей; такое понижение может быть обусловлено и видом применяемого нуклеофильного реагента⁶⁵.

Реакция гидролиза *асим*-ТПФ идет почти исключительно по фосфорильному центру. На основании кинетических данных⁶⁶ гидролиза тетраэтилпирофосфата и аналогичного *асим*-ТПФ можно утверждать, что присутствие атома серы в молекуле *асим*-ТПФ оказывает относительно небольшое влияние на реакционную способность фосфорильного центра (табл. 2). Сравнение результатов кинетических исследований по гидролизу моно- и дитиопирофосфатов^{67, 68} (табл. 2) подтверждает известную для трехзамещенных фосфатов и тиофосфатов меньшую реакционную способность тиофосфатов^{69, 70}.

Гидролиз тетраэтилмонотиопирофосфата протекает значительно быстрее в щелочной среде, чем в нейтральной, в то время как катализирующее влияние кислот незначительно. Некоторые кинетические данные этого процесса приведены в табл. 3. Механизм реакции объяснен на основе специфического кислотно-основного катализа.

Реакционная способность симметричных и асимметричных ТПФ была сравнена⁷¹ в реакциях нейтрального гидролиза в воднодиоксановых растворах на примере циклических соединений (XVIII) и (XIX). Продуктами гидролиза обоих соединений являются идентичные органические фосфорная и тиофосфорная кислоты. Симметричный изомер реагирует приблизительно в сто раз быстрее асимметричного (табл. 4). Существенное влияние на скорость реакции оказывает сольватация^{67, 71}. О роли сольватации свидетельствуют неодинаковая для *сим*- и *асим*-

ТАБЛИЦА 2

Сравнение скорости гидролиза тетраэтилпирофосфата, *асим*-тетраэтилТПФ и тетраэтилдитиопирофосфата

Соединение	Растворитель	Константа скорости гидролиза $10^5 k$, сек^{-1}	Параметры активации уравнения Аррениуса		Ссылки
			E , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\lg A$	
$(\text{EtO})_2\text{P}(=\text{O})\text{—O—P}(=\text{O})(\text{OEt})_2$	вода	41,0*	44,0	3,12	66
$(\text{EtO})_2\text{P}(=\text{S})\text{—O—P}(=\text{O})(\text{OEt})_2$	вода	21,8	51,9	4,02	66
	вода: диоксан=1:1	2,53	67,8	5,43	67
$(\text{EtO})_2\text{P}(=\text{S})\text{—O—P}(=\text{S})(\text{OEt})_2$	вода: диоксан=1:1	0,85	116,9	12,18	68

* Вычислено по уравнению Аррениуса.

ТАБЛИЦА 3

Кинетические данные щелочного и кислотного гидролиза асимметричного тетраэтилмонотиопирофосфата⁶⁶ (при 25° С)

Растворитель	$10^5 k$	Параметры активации уравнения Аррениуса	
		E , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\lg A$
Вода	0,82 сек^{-1}	51,9	4,02
КОН 0,02 моль/л	9600 $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	50,6	7,86
HCl 5,78 моль/л	1,19 сек^{-1}	75,8	8,35

ТАБЛИЦА 4

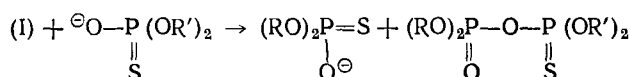
Сравнение скорости гидролиза *сим*- и *асим*-ТПФ в водных растворах диоксана⁷¹ (при 80° С)

Соединение	Мольная доля диоксана	$10^5 k$, сек^{-1}	Параметры активации уравнения Аррениуса		Соединение	Мольная доля диоксана	$10^5 k$, сек^{-1}	Параметры активации уравнения Аррениуса	
			E , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\lg A$				E , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\lg A$
(XVIII)	0,2	103*	66,5	6,89	(XIX)	0,2	0,52	69,1	5,05
(XVIII)	0,6	17*	58,2	4,84	(XIX)	0,6	0,072	71,2	8,33

* Вычислено по уравнению Аррениуса.

ТПФ зависимость констант скорости реакции гидролиза от содержания диоксана в растворителе (рис. 2).

Интересной реакцией является нуклеофильное замещение *сим*-ТПФ анионом диалкилтиофосфорной кислоты³²:



В реакции образуется асимметричный изомер и одновременно воспроизводится нуклеофильный реагент. Эта реакция бимолекулярная, но если

5. B. Fiszer, J. Michalski, *Roczn. Chem.*, **25**, 514 (1951).
6. Б. А. Арбузов, П. И. Алимов, М. А. Зверева, И. Д. Неклесова, М. А. Кудрина, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 1038.
7. П. И. Алимов, М. А. Зверева, О. Н. Федорова, Химия и применение фосфорорганических соединений, Тр. I конф., «Наука», М., 1955, стр. 164.
8. B. Fiszer, J. Michalski, J. Wiczorkowski, *Roczn. Chem.*, **27**, 482 (1953).
9. R. A. McIvor, G. D. McCarthy, G. A. Grant, *Canad. J. Chem.*, **34**, 1819 (1956).
10. А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов, Н. Н. Ризположенский, Пат. СССР 100896 (1955); С. А., **51**, P 15550.
11. J. I. Cadogan, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3067.
12. G. Schrader, Герм. пат. 953795 (1955); *Chem. Zentr.*, **1957**, 10596.
13. R. Mühlmann, G. Schrader, Герм. пат. 947366 (1956); С. А., **51**, 4413, (1957).
14. O. Foss, *Acta Chem. Scand.*, **1**, 8, (1947).
15. A. Lopusinski, J. Michalski, W. Stec, *Lieb. Ann. Chem.*, **1977**, 924.
16. M. Mikolajczyk, *Chem. Ber.*, **99**, 2083 (1966).
17. D. Harman, A. R. Stiles, Пат. США 2630450 (1953); С. А., **48**, 7047h (1954).
18. А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов, П. И. Алимов, К. В. Никоноров, Н. И. Ризположенский, О. Н. Федорова, Тр. Казанск. филиала АН СССР, сер. хим. наук, **1956**, № 2, 7.
19. А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов, К. В. Никоноров, П. И. Алимов, Пат. СССР 105897 (1957); С. А., **52**, P 1201, (1958).
20. W. Lorenz, G. Schrader, Герм. пат. 820001 (1953); С. А., **47**, 3332 (1953).
21. C. Lutter, E. Cauet, Англ. пат. 660833 (1951); *Chem. Zentr.*, **1952**, 3406.
22. J. Michalski, B. Pliszka, *Chem. Ind. (London)*, **1962**, 1052.
23. J. Michalski, M. Mikolajczyk, B. Mlotkowska, A. Zwierzak, *Angew. Chem.*, **79**, 1069 (1967).
24. J. Michalski, M. Mikolajczyk, A. Ratajczak, *Bull. Acad. Polon. Sci., ser. sci. chim.*, **11**, 11 (1963).
25. E. Rother, *Chem. Ber.*, **93**, 2217 (1960).
26. R. F. Hudson, *Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry*, Acad. Press, London — N. Y., 1956, p. 123.
27. J. Michalski, M. Mikolajczyk, A. Ratajczak, *Chem. Ind., London*, **1962**, 819.
28. J. Michalski, M. Mikolajczyk, A. Skowronska, Там же, **1962**, 1053.
29. J. Michalski, M. Mikolajczyk, B. Mlotkowska, A. Skowronska, *Bull. Acad. Polon. Sci., ser. sci. chim.*, **11**, 695 (1963).
30. J. Michalski, M. Mikolajczyk, B. Mlotkowska, *Chem. Ber.*, **102**, 90 (1969).
31. J. Michalski, A. Skowronska, *J. Chem. Soc., C*, **1970**, 703.
32. J. Michalski, B. Mlotkowska, A. Skowronska, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1974**, 319.
33. J. Michalski, J. Wasiak, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 5056.
34. J. Michalski, J. Wiczorkowski, J. Wasiak, B. Pliszka, *Roczn. Chem.*, **33**, 247. (1959).
35. J. Michalski, J. Wiczorkowski, *Bull. Acad. Polon. Sci., ser. sci. chim.*, **5**, 917 (1957).
36. R. S. Edmundson, *J. Chem. Soc., C*, **1967**, 1635.
37. R. S. Edmundson, *Chem. Ind. London*, **1963**, 784.
38. V. L. Foss, Yu. A. Veits, I. F. Lutsenko, *Phos. Sulfur*, **3**, 299 (1977).
39. C. Krawiecki, J. Michalski, *Chem. Ind. London*, **1957**, 1323.
40. C. Krawiecki, J. Michalski, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 881.
41. А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов, П. И. Алимов, К. В. Никоноров, Пат. СССР 105849 (1957); С. А., **51**, P 15060.
42. A. G. Schering, Герм. пат. 1129156 (1959); С. А., **57**, P 11021.
43. I. R. Geigy, Швейц. пат. 358787 (1957); С. А., **57**, P 8437.
44. В. Г. Песин, А. М. Халецкий, И. Г. Витенберг, Авт. свид. СССР № 154540 (1963); РЖХим. **1964**, 13H75.
45. В. Г. Песин, А. М. Халецкий, И. Г. Витенберг, *Ж. общ. химии*, **33**, 388 (1963).
46. J. Michalski, B. Pliszka-Krawiecka, *J. Chem. Soc., C*, **1966**, 2249.
47. A. Zwierzak, *Tetrahedron*, **25**, 5177 (1969).
48. А. Звездек, Химия и применение фосфорорганических соединений, Тр. IV конф., «Наука», М., 1972, стр. 216.
49. К. А. Петров, А. А. Неймышева, *Ж. общ. химии*, **29**, 3030 (1959).
50. H. C. Froede, I. B. Wilson, *The Enzymes*, v. 5, part 5, ed. P. D. Boyer, Acad. Press, London — N. Y., 1971, p. 100.
51. G. Schrader, *Z. Naturforsch.*, **18b**, 965 (1963).
52. R. R. Y. Jones, A. R. Katritzky, J. Michalski, *Proc. Chem. Soc.*, **1959**, 321.
53. K. D. Bartle, R. S. Edmundson, D. W. Jones, *Tetrahedron*, **23**, 1701 (1967).
54. D. G. Coe, B. J. Perry, R. K. Brown, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 3604.
55. J. Michalski, R. Mierzecki, E. Rurarz, *Roczn. Chem.*, **30**, 651 (1956).
56. D. Troy-Lamire, R. Turpin, D. Voigt, *Bull. soc. chim. France*, **1972**, 889.

57. *M. Bukowska-Strzyewska*, Roczn. Chem., 50, 1009 (1976).
58. *M. Bukowska-Strzyewska, J. Michalski, B. Mlotkowska, J. Skoweranda*, Acta Cryst., B 32, 2605 (1976).
59. *M. Bukowska-Strzyewska, W. Dobrowolska*, Там же, в печати.
60. *Mazhar-ul-Haque, C. N. Caughlan, W. L. Moats*, J. Org. Chem., 35, 1446 (1970).
61. *A. R. Katritzky, J. Michalski, M. R. Nesbit, Z. Tulimowski, A. Zwierzak*, J. Chem. Soc., B, 1970, 140.
62. *Р. В. Стрельцов, Л. Э. Кирилина, И. И. Шинкина, Н. К. Близняк*, Авт. свид. СССР № 478835 (1973); Бюл. изобр., 1975, № 28, 58.
63. *В. Е. Бельский, Н. Н. Беззубова, З. В. Лустина, В. Н. Елисеенков, А. Н. Пудовик*, Ж. общ. химии, 39, 181 (1969).
64. *B. Mlotkowska*, Zveszty Naukowe P. L., 27, 163 (1973).
65. *Б. Млотковска*, Канд. дис., Политехнический ин-т, Лодзь, 1969.
66. *В. Е. Бельский, М. В. Ефремова, З. В. Лустина*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1236.
67. *В. Е. Бельский, М. В. Ефремова, З. В. Лустина*, Там же, 1967, 1455.
68. *В. Е. Бельский, М. В. Ефремова*, Там же, 1968, 409.
69. *H. Teihmann, G. Hilgetag*, Angew. Chem., 79, 1077 (1967).
70. *Г. Слебоцка-Тильк*, Канд. дис., Политехнический ин-т, Лодзь, 1977.
71. *J. Michalski, W. Reimschüssel, R. Kaminski*, Bull. Acad. Polon. Sci., ser. sci. chim., в печати.
72. *Р. Каминьски*, Канд. дис., Центр молекулярн. и макромолекулярн. исследований, ПАН, Лодзь, 1978.

Центр молекулярных и макромолекулярных исследований
Польской Академии наук,
Лодзь