

УДК 547.451

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ФОСФОРА С Р—Р-СВЯЗЬЮ

И. Ф. Луценко, М. В. Проскурнина

Обобщены и систематизированы данные по методам синтеза и реакционной способности органических дифосфинов с прямой Р—Р-связью между трехкоординированными атомами фосфора, а также соединений с Р—Р-связью между трехкоординированным атомом фосфора и атомом с более высокой координацией. Рассмотрены вопросы пространственного строения молекул, результаты структурного анализа, спектральных и других методов исследования.

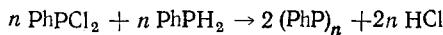
Библиография — 269 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

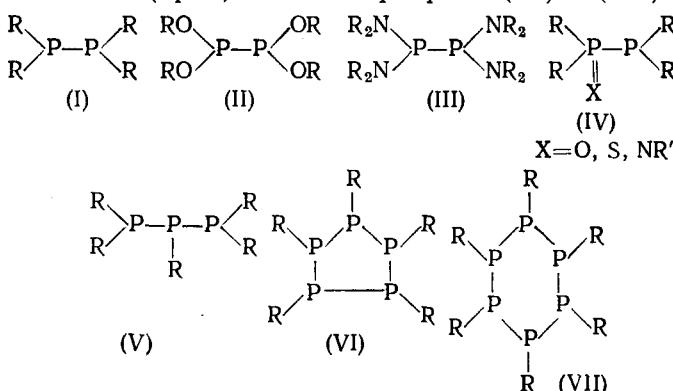
I. Введение	1648
II. Строение органических ди- и полифосфинов	1649
III. Методы синтеза	1654
IV. Реакционная способность соединений с Р—Р-связями	1661

I. ВВЕДЕНИЕ

Исследования органических соединений с Р—Р-связями ведутся с 1877 г., когда впервые Кохлер и Михаэлис получили так называемый фосфобензол¹



К настоящему времени известно значительное число классов фосфорорганических соединений (ФОС) с Р—Р-связями; эти соединения достаточно формально можно классифицировать а) по валентному состоянию атомов фосфора, связанных друг с другом; б) по числу атомов фосфора в цепочке; в) по числу атомов фосфора в цикле. Можно, например, выделить следующие типы органических соединений с Р—Р-связями: тетраалкил(арил)дифосфины* (I), тетрааллокси(арилокси)дифосфины (II), тетрааминодифосфины (III), моноокиси (монотиоокиси, моноиминоокиси) тетраалкил(арил)дифосфинов (IV), пентаалкил(арил)трифосфины (V), полиалкил(арил)циклополифосфины (VI) и (VII) и др.



* Для органических дифосфинов был также предложен термин «дифосфаны» основанный на аналогии между этими соединениями и органическими дисиланами, дистаннанами и др.²; однако он не отражает валентного состояния атомов фосфора.

Органическим дифосфинам посвящен обзор³, опубликованный в 1965 г. С тех пор количество данных по этой теме существенно увеличилось, поэтому в настоящем обзоре будут рассмотрены только соединения с Р—Р-связью между такими двумя атомами фосфора, из которых по крайней мере один является трехкоординированным; проанализированы в основном работы, появившиеся после обзора³ или не вошедшие в этот обзор.

II. СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ДИ- И ПОЛИФОСФИНОВ

Длина Р—Р-связи в органических ди- и полифосфинах равна $\sim 2,22 \text{ \AA}^4$; эта величина достаточно постоянна и не отклоняется существенным образом от значения $2,24 \text{ \AA}$, предсказанного Полингом⁵, что го-

ТАБЛИЦА 1

Длина связи Р—Р

Соединение	Длина связей Р—Р, Å	Ссылки	Соединение	Длина связей Р—Р, Å	Ссылки
H ₂ P—PH ₂	2,218 $\pm 0,004$	6	Me ₂ P—PMe ₂ ·2Fe(CO) ₄	2,231 $\pm 0,007$	19
D ₂ P—PDH	2,219 $\pm 0,004$	15	Ph ₂ P—PPh ₂ ·2Ni(CO) ₃	2,277 $\pm 0,004$	20
D ₂ P—PF ₂	2,218 $\pm 0,038$	6	Et ₂ P(S)—P(S)Et ₂	2,220 $\pm 0,01$	21
I ₂ P—PI ₂	2,21 $\pm 0,06$	16	(PhP) ₅	2,217 $\pm 0,006$	22,23
F ₂ P—PF ₂	2,281 $\pm 0,03$	14,11	(PhP) ₆	2,233 $\pm 0,005$	24,25
Me ₂ P—PMe ₂	2,192 $\pm 0,18$	17	(PCF ₃) ₄	2,213 $\pm 0,005$	26
(F ₃ C) ₂ P—P(CF ₃) ₂	2,182 $\pm 0,016$	6	(PCF ₃) ₅	2,223 $\pm 0,007$	27
Me ₂ P—PMe ₂ ·2BH ₃	2,204 $\pm 0,005$	18			

ворит либо об отсутствии более высокой степени связывания, чем простая σ -связь, либо о наличии постоянного дополнительного связывания. Последнее мало вероятно, так как длина Р—Р-связи почти не зависит от заместителя, его электроотрицательности, от циклической или нециклической структуры молекулы и даже от валентного состояния атома фосфора (см. табл. 1). Так,

длина Р—Р-связи в тетраметилдифосфине, дифосфине и тетракис-(трифторметил)дифосфине равна 2,192; 2,216 и 2,160 Å соответственно, а в случае самого электроотрицательного заместителя — фтора — реализуется самая длинная Р—Р-связь (2,281 Å) (см. табл. 1). Длина Р—Р-связи

в дифосфинах не является простой функцией электроотрицательности групп, и из величин длин связей не удается получить каких-либо доказательств существования p_{π} — d_{π} -сопряжения. Даже для дифтордифосфина, где должна ожидаться наибольшая делокализация, ни длина связи, ни конформация молекул (см. ниже) не позволяют сделать вывод о существовании p_{π} — d_{π} -сопряжения⁷. Теория Нахолма — Гилеспи и полуэмпирические расчеты хорошо предсказывают величины длин связей и углов для органических фосфинов^{8–10}, но не имеют никакой предсказательной силы в случае органических дифосфинов^{12, 13}. Напротив, расчеты *ab initio* дают величины длин Р—Р-связей, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными^{12, 13}.

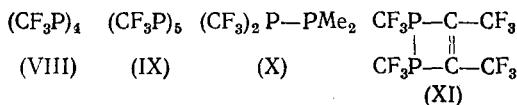
ТАБЛИЦА 2
Энергия Р—Р-связи

Соединение	Энергия Р—Р-связи, ккал/моль	Метод определения	Ссылки
H ₂ P—PH ₂	46,8	термохимически	34
P ₄	51,3	расчет	35
P ₄	51,3	термохимически	5
P ₄	44	спектроскопически	36
Ph ₂ P—PPh ₂	50	термохимически	37

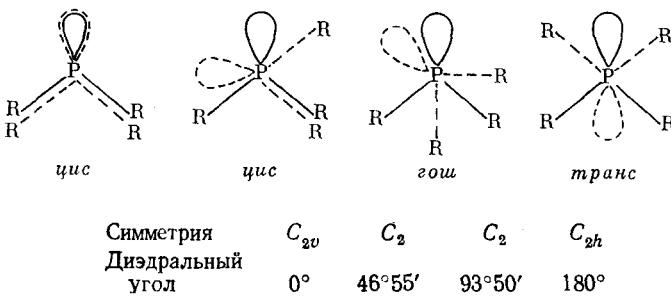
Длины связей С—Н, С—Р и величины диэдральных углов С—Р—С и С—Н—Р в Me_nP_2 близки к значениям для $\text{Me}_n\text{RH}_{4-n}$ ($n=1-3$)³.

Значения энергии диссоциации Р—Р-связей в дифосфинах, измеренные методом масс-спектрометрии, составляют: для P_2H_4 — 61²⁸ и 74²⁹ ккал/моль, для P_2Cl_4 — 62 ккал/моль³⁰, для P_2I_4 — 71²⁸, для Et_2P_2 — 86 ккал/моль³²; однако эти данные несут большие систематические ошибки²⁸. Согласно другим методам, энергия Р—Р-связи колеблется в пределах от 44 до 58 ккал/моль (табл. 2), что существенно ниже энергии Р—N- (67—77 ккал/моль) и Р—C-связей (65—71 ккал/моль)^{5, 38, 39}, но выше энергии N—N-связи (например, для N_2F_4 она равна $20,4 \pm 1,3$ ккал/моль³³).

Для фосфинов общей формулы $\text{R}_2\text{P}-\text{PR}_2$ ни в газовой, ни в твердой фазе не найдено экспериментальных доказательств плоской конфигурации атомов фосфора, что могло бы указывать на $p_{\pi}-d_{\pi}$ -связывание. Расчет *ab initio* методом ССП МО ЛКАО для всех возможных ротамеров молекулы P_2H_4 также указывает на отсутствие $p_{\pi}-d_{\pi}$ -связывания⁴⁰. По данным фотоэлектронной спектроскопии для ди- и полифосфинов (VIII) — (XI) $p_{\pi}-d_{\pi}$ -связывание весьма незначительно⁴¹.



Для молекул общей формулы X_2Y_4^* , где $\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$, реализуется пирамидальное расположение заместителей и неподеленной пары электронов у атома X; для этого случая возможны три типа симметрии — C_2 (*цик* и *гош*), C_{2v} (*цик*), C_{2h} (*транс*)⁴².



Относительное количество конформаций, определяемое их стабильностью, в общем случае будет зависеть от взаимодействия двух неподеленных пар электронов, от стерического отталкивания заместителей, электростатического взаимодействия и проч. В табл. 3 приведены данные о конформационном составе для серии неорганических и органических дифосфинов. Видно, что наиболее устойчивой является, как правило, *гош*- или *транс*-конформация. Величину доли *транс*-конформера в некоторых случаях можно связать с электроотрицательностью заместителей у атомов фосфора: так, для Me_4P_2 и Cl_4P_2 содержание *транс*-конформера равно соответственно 40 и 95%⁴³⁻⁴⁵. Этот эффект можно целиком отнести за счет различия в электроотрицательности Me-группы и атома Cl (2,0 и 3,0 соответственно), так как эффективный объем заместителей и длина Р—Р-связи в этих соединениях одинаковы. Это заключение подтверждается также сравнением конформационного состава $(\text{CF}_3)_4\text{P}_2$ и F_4P_2 (электроотрицательность CF_3 -группы и атома фтора — 3,2 и 4 соответственно); для $(\text{CF}_3)_4\text{P}_2$ содержание *гош*-формы значительно больше⁴⁶. В этом случае стерические препятствия также, по-

ТАБЛИЦА 3
Длины Р—Р-связей в неорганических и органических дифосфинах

Соединение	Конформационный состав	Метод определения	Ссылки
$\text{H}_2\text{P}-\text{PH}_2$	гош (в растворе)	КР	6, 15, 47
$\text{H}_2\text{P}-\text{PH}_2$	транс (в растворе)	КР	48
$\text{H}_2\text{P}-\text{PH}_2$	гош (газ)	КР	49
$\text{H}_2\text{P}-\text{PH}_2$	транс (тверд.)	ИК и КР	50
$\text{H}_2\text{P}-\text{PH}_2$	гош > цис > транс	метод ССП и РМХ	10
$\text{H}_2\text{P}-\text{PH}_2$	гош (транс 10%)	ФЭС *	51
$\text{H}_2\text{P}-\text{PH}_2$	гош > транс > цис	расчет <i>ab initio</i>	52
$\text{H}_2\text{P}-\text{PH}_2$	гош	расчет <i>ab initio</i>	13, 40
$\text{Me}_2\text{P}-\text{PMc}_2$	гош (60%), транс (40%) (жидк., газ)	ИК и КР	43, 44
$\text{Me}_2\text{P}-\text{PMe}_2$	транс, гош	ФЭС	54
$\text{Me}_2\text{P}-\text{PMe}_2$	гош	ФЭС	53
$\text{Et}_2\text{P}-\text{PEt}_2$	транс (тверд.)	ИК и КР	43
$\text{Et}_2\text{P}-\text{PEt}_2$	транс	ЯМР (^1H)	55
$\text{Me}(\text{Et})\text{P}-\text{P}(\text{Et})\text{Me}$	гош (жидк.)	ЯМР (^{13}C); ЯМР (^1H)	56
$\text{Me}(\text{изо-Pr})\text{P}-\text{P}(\text{изо-Pr})\text{Me}$	гош (жидк.)	ЯМР (^{13}C); ЯМР (^1H)	56
$\text{Me}(\text{трет-But})\text{P}-\text{P}(\text{трет-But})\text{Me}$	гош (жидк.)	ЯМР (^1H); ЯМР (^{31}P)	57
$\text{Me}_2\text{P}-\text{P}(\text{трет-But})_2$	гош (жидк.)	ЯМР (^{13}C); ЯМР (^1H)	56
$(\text{изо-Pr})_2\text{P}-\text{P}(\text{Пр-изо})_2$	гош (жидк.)	ЯМР (^{13}C); ЯМР (^1H)	56
$(\text{трет-But})_2\text{P}-\text{P}(\text{But-трет})_2$	гош (транс 5%) (жидк.)	ЯМР (^{13}C); ЯМР (^1H)	58, 59
$\text{Cl}_2\text{P}-\text{PCl}_2$	транс (95%) (жидк., тверд.)	ИК и КР	45
$\text{Cl}_2\text{P}-\text{PCl}_2$	транс (95%)	расчет ППДП и <i>ab initio</i>	15
$\text{Cl}_2\text{P}-\text{PCl}_2$	транс (жидк.)	расчет по методу ⁶⁰	61
	транс (гош < 10%) (газ)	газовая электронография	62
	транс > гош > цис	расчет <i>ab initio</i>	13
	гош > цис > транс	метод ССП	10
	транс (жидк.)	ИК и КР	63, 64
	транс 90%, гош 10%	ФЭС	65
	транс (в растворе, тверд.)	КР	16, 66
	гош (в растворе)	ИК	67, 68
	транс (в растворе)	расчет по методу ⁶⁰	61

* Фотоэлектронная спектроскопия.

видимому, не имеют значения, так как Р—Р-связь в $(\text{CF}_3)_4\text{P}_2$ значительно короче (2,16 Å), чем в F_4P_2 (2,28 Å). Если с этой точки зрения сравнивать $(\text{CF}_3)_4\text{P}_2$ и Me_4P_2 , то последний должен иметь гош-конформацию, а первый — существовать в виде транс-конформера. Однако более короткая Р—Р-связь в перфторсоединении этому препятствует, и содержание гош-конформера для $(\text{CF}_3)_4\text{P}_2$ и Me_4P_2 составляет 30 и 60 % соответственно.

Для большинства органических дифосфинов все же в основном реализуется гош-конформация, что подтверждает правило о большей стабильности конформера с гош-расположением неподеленных пар (гош-эффект) ^{69, 70}. В твердой фазе исследованные дифосфины находятся в транс-конформации, что может быть следствием упаковки в кристалле ⁶⁹.

Конформационное поведение дифосфинов несколько отличается от конформационного поведения их азотистых аналогов — гидразина и его производных: для гидразина и тетраметилгидразина реализуется исключительно гош-конформация в газе, жидкости и твердом состоянии ^{71–75} и лишь для тетрафторгидразина найдено 50 %-ное содержание транс-конформера в газе и жидкости ^{76–78}.

В последнее время для определения конформационного состава органических дифосфинов привлекался метод ФЭС (фотоэлектронной

ТАБЛИЦА 4

Величины барьеров вращения вокруг Р—Р-связи, ккал/моль^{13, 15, 63, 64}

Соединение	Метод расчета			
	РМХ	ССП МО ЛКАО	(ППДП/2)	ab initio
H ₂ P—PH ₂	1,8 (цик)	9,2 (цик)	1,3 (цик)	4,1 (цик); 0,6 (транс)
H ₂ P—PH ₂	4,9 (транс)	—	6,9 (транс)	2,3 (цик); 0,5 (транс)
F ₂ P—PF ₂	4,6 (цик)	0,3 (цик); 3,9 (транс)	24,8 (цик)	4,9 (транс)
F ₂ P—PF ₂	6,7 (транс)	4,9 (цик); 4,3 (транс)	31,6 (транс)	.
H ₂ P—PF ₂	—	12,0 (цик)	—	—
H ₂ P—PF ₂	—	6,8 (транс)	—	—

спектроскопии). На основании данных фотоэлектронных спектров дифосфины Me₄P₂ и (CF₃)₄P₂ рассматривались как смесь гош- и транс-конформеров⁵⁴, однако в⁵³ данные ФЭС для Me₄P₂ трактуются как подтверждение существования последнего исключительно в виде гош-конформера.

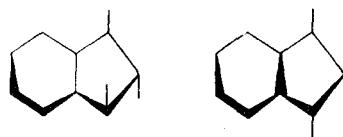
Величины барьеров вращения вокруг Р—Р-связи (расчетные данные) приведены в табл. 4; экспериментальные данные в литературе отсутствуют. Барьер вращения в дифосфине по данным расчета ab initio методом МО ЛКАО ССП составляет 3,3 ккал/моль⁷⁹, в то время как для гидразина эта величина составляет 11,5 ккал/моль по данным того же метода расчета и экспериментальным данным. Такая разница в величине барьера находится в логичном соответствии с большей длиной связи Р—Р по сравнению со связью N—N, а также с большей диффузностью орбиталей атома фосфора по сравнению с орбиталями атома азота⁸⁰.

Если в органическом дифосфине R¹(R²)P—P(R¹)(R²) (XII) имеются два разных заместителя у одного атома фосфора, то топология данной системы аналогична топологии системы с двумя асимметрическими атомами углерода: роль четвертого заместителя играет неподеленная пара электронов. Действительно, несимметричные органические фосфины имеют мезо- и d,l-формы, переход между которыми (22—24 ккал/моль) включает вращение вокруг Р—Р-связи и инверсию пирамиды фосфора^{81, 82}. Основной вклад в энергию перехода вносит энергия процесса инверсии, которая в дифосфинах ниже, чем в триалкилфосфинах. Объемные и электронодонорные заместители понижают барьер инверсии, причем, как правило, влияние электронных факторов преобладает. Соотношение рацемата и мезо-формы в растворе в случае пространственно-незатрудненных заместителей (R¹=Me, R²=Et) примерно одинаково. При R¹=Me, R²=трет-Ви мезо-форма отсутствует, и (XII) существует в виде рацемата. Действительно, в двух возможных гош-ротамерах объемные R²-группы в мезо-форме сближены, и их гош-стериическое взаимодействие невыгодно. При 130—150° по данным спектров ЯМР ¹H, ³¹P между двумя диастереомерами наступает быстрое (во временной шкале ЯМР) равновесие^{83—85}.

Для циклических полифосфинов было предложено большое число структур. Так, для фосфобензола дискутировались все структуры, начиная с димерной до полимерной. В настоящее время установлено, что в кристаллическом состоянии фосфобензол находится в виде пентамера или гексамера (или их смеси)^{22, 25, 86—88}. Как правило, стандартные методы синтеза приводят к смеси с преимущественным образованием пентамера, однако если реакции между фенилдихлорфосфином и фенилфос-

фином проводить в ТГФ, то получается преимущественно гексамер. При кристаллизации из ацетонитрила можно выделить чистый пентамер, молекула которого имеет структуру плоского кольца, фенильные группы лежат в плоскости кольца и отклонения от симметрии D_{5d} крайне незначительны²². Гексамер полиморфен и существует в четырех модификациях — моноклинной, ромбической, триклиновой и тригональной. Для триклиновой формы реализуется конформация кресла с экваториальным расположением фенильных колец^{24, 88}. Необычным является поведение фосфобензола в растворе: по данным определения молекулярного веса, и пентамер, и гексамер распадаются до тетрамера и даже до тримера; в то же время кристаллизация из раствора вновь приводит лишь к пента- и гексамерам. Для объяснения этого принимается, что связи Р—Р легко диссоциируют в растворе^{23, 89} — возможно, с промежуточным образованием фосфорного аналога карбена — RP:⁸⁹. В твердой фазе быстрого взаимного превращения не происходит: так, за два с половиной года гексамер фосфобензола только наполовину превратился в пентамер⁹⁰. Несмотря на значительный радиус атома Р, размер цикла сильно зависит от природы радикала. Так, этил- и бутилфосфор состоят, как правило, из равных количеств тетрамера и пентамера, но не образуют гексамеров^{91–93}; пропил- и циклогексилфосфор в растворе и в твердом состоянии являются тетрамерами с транс-расположением неподеленных пар^{94, 95}. Для перфторфосфобензола найдена лишь пентамерная форма⁹⁶.

Структурный анализ карбоциклов с Р—Р-связями несомненно выявит свойственные им интересные закономерности. До сих пор таких соединений известно сравнительно мало. Так, для 1,2,3-трифенил-1,2,3-трифосфаиндана в кристаллическом состоянии установлена конфигурация *транс*-*транс*-изомера²⁵:

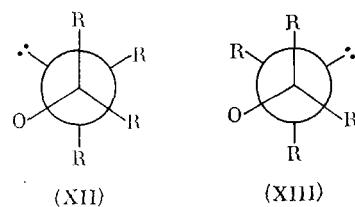


транс, транс

цис, транс

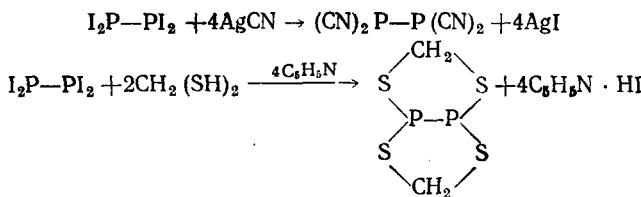
В растворах, по данным ЯМР-спектроскопии²⁵, фосфаиндан является *цис,транс*-изомером, что хорошо согласуется с его реакционной способностью как лиганда в реакции с карбонилами железа⁹⁷. 1,2,3,4-Тетрафенилцикло-5-карбо-1,2,3,4-тетраfosфин⁹⁸ находится в стабильной конформации полукресла, в котором все фенильные группы аксиальны (C_2 -симметрия).

Для моноокисей органических дифосфинов можно ожидать существования двух вращательных изомеров (XII) и (XIII), которые не удалось, однако, идентифицировать по данным ЯМР ^{31}P (спектр моноокисей тетраалкилдифосфинов не изменяется от -90 до $+30^\circ$)⁹⁹.



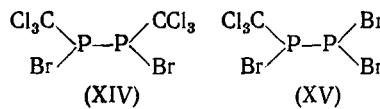
III. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

Возможны по крайней мере два принципиально разных подхода к синтезу ФОС с Р—Р-связями: первый состоит в использовании в качестве исходных веществ соединений, уже содержащих Р—Р-связь; при втором Р—Р-связь образуется в процессе синтеза. В первом случае казалось бы удобным применить легко доступный тетраиодифосфин¹⁰⁰. Однако многочисленные попытки его использования (в реакциях со спиртами, аминами, алкилгалогенидами, металлоорганическими соединениями) приводят, как правило, к продуктам с одним атомом фосфора в молекуле^{101–104}. Как исключение, следует отметить следующие превращения, протекающие с крайне низкими выходами^{100, 101}:

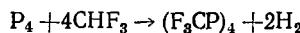


Кирсанов с сотр.¹⁰⁵⁻¹⁰⁹, изучая реакции алкилирования двухиодистого фосфора, разработали удобный метод синтеза симметричных диарилдиiodофосфинов.

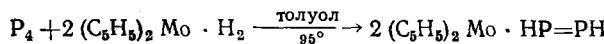
Двуххлористый фосфор (PCl_2)₂ практически не использовался в синтезах, так как он труднодоступен¹¹⁰. Немногочисленны примеры использования элементарного фосфора, содержащего готовые P—P-связи: так, при УФ-облучении раствора элементарного фосфора в трихлорбромметане с хорошими выходами образуются (XIV) и (XV)¹¹⁰:



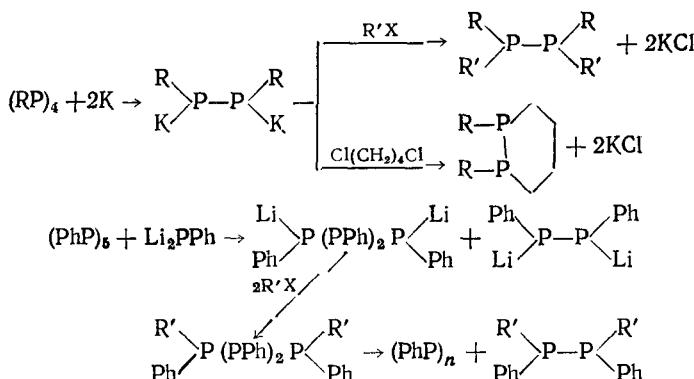
Реакции, протекающие в газовой фазе, безусловно не являются прерывистыми; однако следует упомянуть следующее интересное превращение¹¹¹:



Использование элементарного фосфора позволило получить очень необычную молекулу с Р—Р-связью между двумя двухкоординированными атомами фосфора (в комплексе)¹¹²:

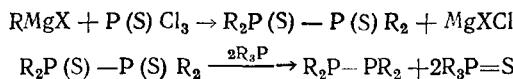


Красный фосфор гладко реагирует с натрием в жидким аммиаке с образованием дифосфидов, которые затем алкилируются алкилгалогенидами в тетраалкилдифосфины^{113, 114}. Необходимость работать в жидким аммиаке и сравнительно низкие выходы (не выше 25%), связанные с расщеплением Alk_4P_2 до фосфida натрия, ограничивают применимость этой реакции. В то же время свойство Р—Р-связей претерпевать разрыв под действием щелочных металлов и ряда других нуклеофильных реагентов использовано для синтеза ди- и полифосфинов из циклополифосфинов, которые часто более доступны, чем другие соединения с Р—Р-связями^{115–121}.



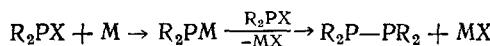
Этот метод дает возможность получить широкий круг симметричных и несимметричных органических дифосфинов, а также новые соединения со связью Р—Р в цикле, с выходом 70—90%.

Очень удобный препаративный метод синтеза органических соединений с Р—Р-связями из неорганических соединений фосфора предложен М. И. Кабачником с сотр. и позднее развит другими исследователями^{122—125}:

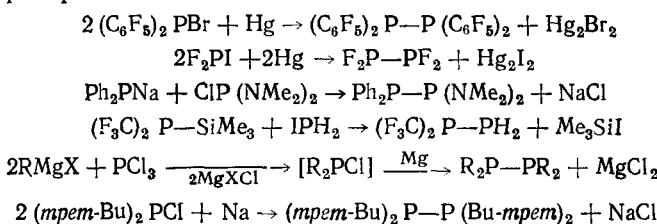


Дитиоокиси тетраалкилдифосфинов образуются с выходами более 60% и восстанавливаются металлами, а также триалкилфосфинами и -фосфитами до тетраалкилдифосфинов^{81, 82, 126}.

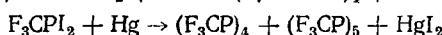
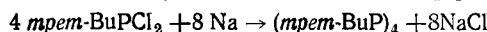
Многочисленные примеры синтеза органических дифосфинов из галогенфосфинов при действии различных металлов или фосфида металлов по общей схеме:



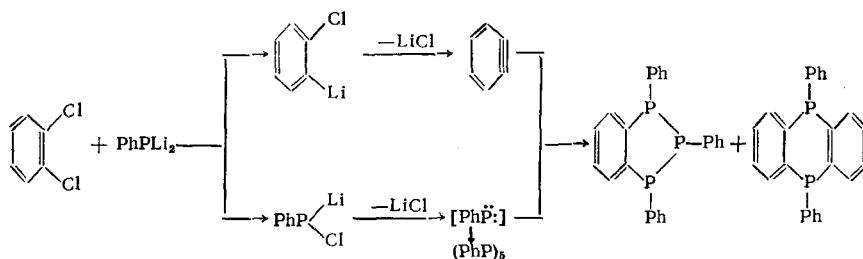
описаны в обзоре Коули³; здесь мы ограничимся новыми примерами этого распространенного метода^{63, 127—129, 131—135}:



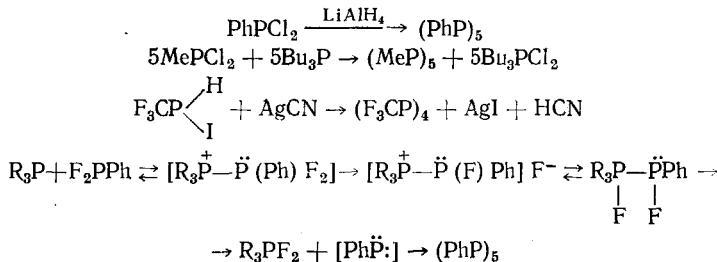
Принцип конденсации оказался удобным и для синтеза циклополифосфинов при использовании в реакции алкилдихлорфосфинов^{91, 134}:



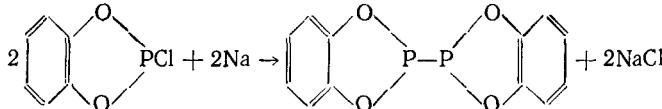
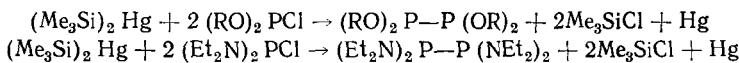
Можно предполагать, что в этих и других аналогичных случаях превращение протекает через фосфиниден R⁺P: — фосфорный аналог карбена, который в синглетной конфигурации обладает двумя неподеленными парами электронов и вакантными 3d- и 4d-орбиталью. Образование фосфинидена возможно и в следующем случае¹¹⁷:



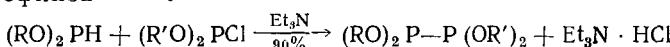
Генерирование фосфинида можно, по-видимому, предполагать и в таких реакциях^{134–137}:



Эфиры и амиды гиподифосфористой кислоты получены из хлорфосфитов при использовании натрия и калия, а также производных ртути^{138–141}:



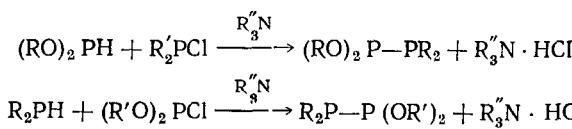
Как будет показано ниже, реакционная способность органических дифосфинов существенным образом зависит от заместителей у атома фосфора. Поэтому особый интерес представляет синтез тетраалкоксидифосфинов, на которые могут быть распространены все многочисленные превращения, известные в химии триалкилфосфитов. Новый подход к синтезу тетраалкоксидифосфинов основан на использовании диалкоксифосфинов — полных эфиров фосфорноватистой кислоты^{142, 143}. Показано, что мягкие основания — диалкоксифосфины — реагируют с мягкими кислотами — диалкилхлорфосфитами — с образованием тетраалкоксидифосфинов^{144, 145}:



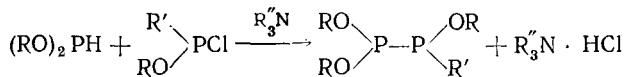
Получение симметричных $(\text{RO})_4\text{P}_2$ (с выходом до 50%) может проводиться без выделения $(\text{RO})_2\text{PH}$ ¹⁴⁶:



Несомненный интерес представляет также синтез (по приведенной выше схеме) диалкилдиалкоксидифосфинов — соединений с двумя центрами разной основности — «фосфитным» и «фосфиновым»¹⁴:

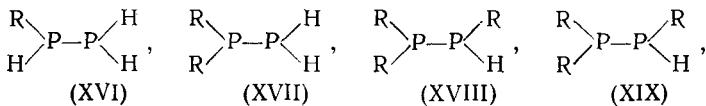


Для данного типа взаимодействия выбор пары реагентов небезразличен: первая из реакций дает выход 70%, а вторая — лишь 45%: диалкилфосфины (особенно пространственно-затрудненные) реагируют значительно медленнее, чем диалкоксифосфины. Описано получение алкилтриалкоксидифосфинов¹⁴⁶:

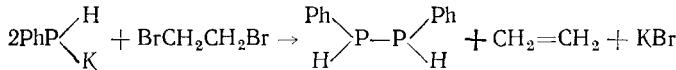


Следует отметить, что несимметричные дифосфины, как правило, трудно доступны (выходы не превышают 40%) из-за процессов диспропорционирования на симметричные соединения.

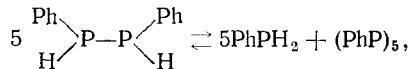
Органические дифосфины (XVII) — (XX) с Р—Н-связями в молекуле



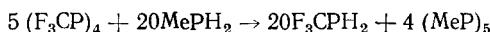
известны лишь на небольшом числе примеров. Из ди-втор-дифосфинов (типа (XIX)) описан 1,2-бис-(трифторметил)дифосфин¹²⁹, который был получен среди других продуктов осторожным гидролизом $(CF_3P)_4$. В 1971 г. был предложен, как казалось, общий метод синтеза дифосфинов типа (XIX)¹³²:



Однако в интервале температур от 30° до 200° С реализуется равновесие:

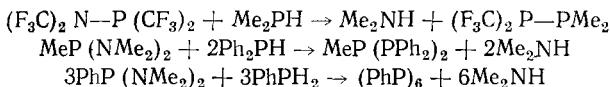


в котором дифосфин типа (XIX) существует в виде диастереомерной смеси мезо- и *d,l*-форм. Энергия перехода между этими формами равна 22—24 ккал/моль, т. е. того же порядка, что и энергия данного перехода для R_4P_2 ⁸². Предполагается, что в этом равновесии существует интермедиат $Ph\ddot{P}$; тем более, что существует процесс¹⁴⁷:

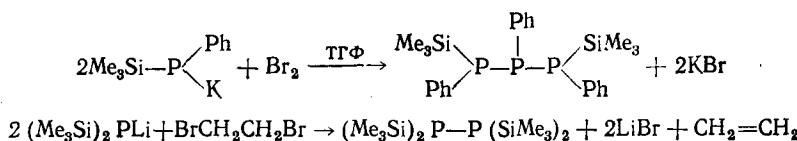


Ди-втор-дифосфин $(CH_3PH)_2$ выше 225° превращается в смесь $(CF_3P)_n$ и CF_3PH_2 , однако, в отличие от предыдущего процесса, необратимо⁹. Дифосфин (типа (XVIII)) образуется из смеси дифтордифосфина или Et_2P_2 и избытка PH_3 при — 78°¹⁴⁸.

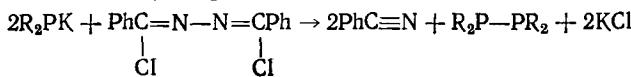
Известно, что Р—Р-связи легко расщепляются аминами, однако реакция может быть сдвинута в противоположную сторону, в случае легко кипящего диметиламина^{23, 149}:



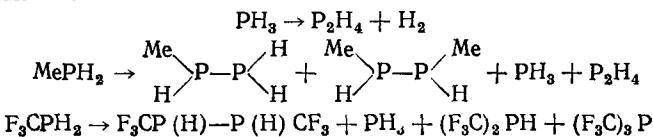
Следует упомянуть и некоторые нетривиальные методы синтеза органических дифосфинов. К ним относится электрохимический метод получения Ph_4P_2 ¹⁵⁰, конденсация Ph_2PCl с образованием Р—Р-связи при действии карбида кальция^{151, 152} и восстановление ди-*трет*-бутилртутти вторичными фосфинами¹⁵³. Ди- и трифосфины со связями Р—Si получены из силилированных фосфидов^{154, 155}.



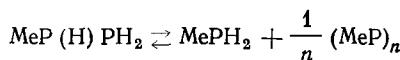
Сходный процесс протекает при действии на фосфиды лития и калия бис-(α -хлорбензилиден)гидразина¹⁵⁶:



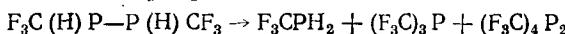
Недавно предложен новый метод синтеза термодинамически нестабильных органических соединений — тихий электрический разряд в условиях низкого давления¹⁵. В ряду ФОС этот метод впервые был использован для синтеза тетрахлордифосфина³¹, а в последние годы — для синтеза ряда неустойчивых дифосфинов, в частности дифосфинов с Р—Н-связями¹⁵⁸:



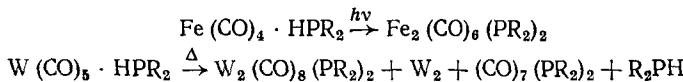
Для метилдифосфина равновесие с циклической формой устанавливается уже при комнатной температуре¹⁵⁹:



Дифосфины с Р—Н-связями также могут претерпевать далее диспропорционирование в тихом разряде¹⁵⁸:



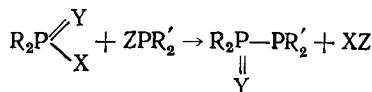
Образование Р—Р-связей происходит при термолизе или фотолизе комплексов металлов с третичными или вторичными фосфинами^{160, 161}



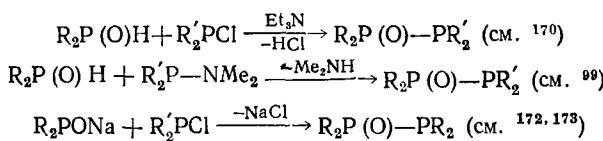
Наличие Р—Р-связи в образующихся комплексах устанавливалось методом рентгеноструктурного анализа. Многие из приведенных выше комплексов не удается синтезировать прямым путем из органических дифосфинов, — бидентатных лигандов — и карбонилов металлов, так как в этих реакциях часто наблюдается разрыв Р—Р-связей^{161–170}.

Синтез соединений со связью между двумя атомами фосфора различной валентности может быть осуществлен с использованием реакций окисления органических дифосфинов, т. е. с использованием соединений с готовыми Р—Р-связями. Эти реакции обсуждаются ниже и являются препартивными в случае доступности соответствующих органических дифосфинов.

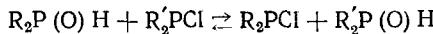
Для синтеза моноокисей (монотиоокисей) дифосфинов предложен набор реакций, которые могут быть описаны общей формальной схемой:



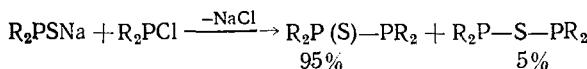
и дают хорошие выходы в следующих конкретных случаях:



Взаимодействие с диалкилфосфонистыми кислотами осложняется обменной реакцией ¹⁷⁴:

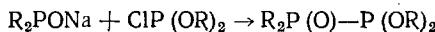


которая может быть подавлена избытком третичного амина. Атака диалкилхлорфосфином двух основных центров амбидентного аниона R_2P-S^- проходит так же, как и аниона R_2P-O^- — преимущественно по атому фосфора ¹⁷⁴:

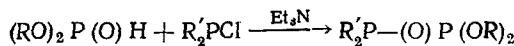


В случае первичных радикалов образуются исключительно монотиоокиси, которые стабильны и не перегруппировываются в тиоангидриды. В случае третичных радикалов не удается зафиксировать соответствующую монотиоокись: в реакции всегда выделяются только тиоангидриды фосфинистых кислот, что является, возможно, следствием термодинамического контроля, т. е. результатом быстро протекающей перегруппировки монотиоокиси в тиоангидрид. В случае вторичных радикалов образуется таутомерная смесь соответствующих монотиоокисей и тиоангидридов. Подробнее вопросы, связанные с перегруппировками в этом ряду, будут рассмотрены ниже.

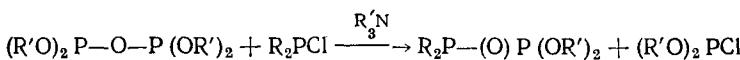
Моноокиси диалкилдиалкоцидиофосфинов образуются с практическими количественными выходами в результате экзотермической реакции ¹⁷⁵:



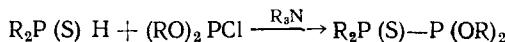
Это превращение позволяет получить 1,1-диалкил-1-оксо-2,2-диалкоцидиофосфины; другой изомер моноокиси — 1,1-диалкил-2-оксо-2,2-диалкоцидиофосфин — образуется из диалкилхлорфосфинов и диалкилфосфористых кислот:



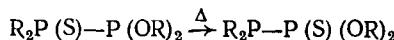
а также из тетраалкилпирофосфитов ¹⁷⁵:



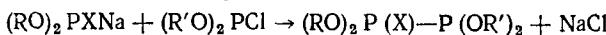
Монотиоокиси также легко доступны ¹⁷⁶:



Следует отметить, что для диалкилфосфонистых кислот в этой реакции образуются только смешанные ангидриды фосфонистых и фосфористых кислот. 1,1-Диалкил-2-тиоксо-2,2-диалкоцидиофосфины можно синтезировать из 1-тиоокисей ¹⁷⁶:

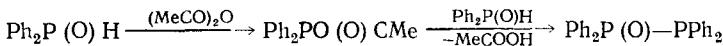


Моноокиси тетраалкоцидиофосфинов стабильны в течение нескольких часов, и монотиоокиси тетраалкоцидиофосфинов, вполне устойчивые соединения, также образуются по аналогичной схеме ^{177, 178}:

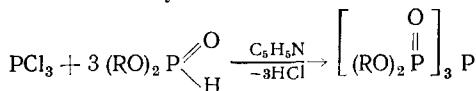


X=S, O

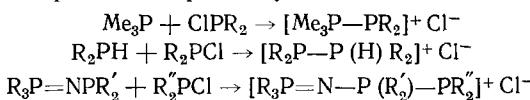
Вариантом приведенных выше превращений можно считать взаимодействие окиси дифенилфосфина со смешанным ангидридом уксусной и дифенилфосфонистой кислот ¹⁷⁷:



Используя эту схему, можно получить с 63 %-ным выходом соединения с тремя Р—Р-связями в молекуле ¹⁷⁸:

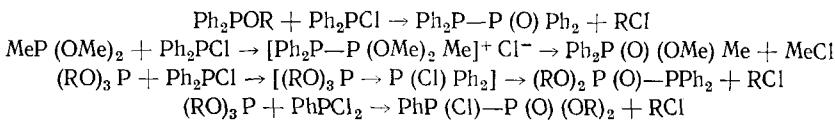


Бифильные свойства соединений с трехкоординированным атомом фосфора предполагают еще один способ образования Р—Р-связи между атомами фосфора с различной координацией. Действительно, высоконуклеофильные мягкие основания (триалкилфосфины, диалкилфосфиды или аминофосфины) с электрофильными мягкими кислотами (диалкилхлорфосфинами) образуют кристаллические аддукты, в которых по данным ЯМР-спектроскопии реализуется Р—Р-связь ^{138, 179–182}:

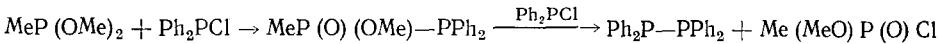


Реакция заметно обратима в растворе хлористого метилена и не реагирует для слабонуклеофильных третичных фосфинов, например для MePh₂P. Однако последний с более электрофильным хлорангидридом PCl₃ образует соответствующий аддукт при 20°. Аддукты обычно устойчивы до комнатных температур. При использовании двух молей диалкилхлорфосфинов третичный фосфин выполняет роль «конденсирующего» реагента и с хорошими выходами образуются тетраалкилдифосфиды ^{138, 179, 183}.

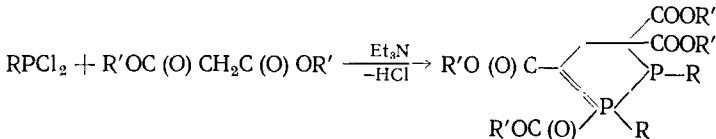
Если вместо третичных фосфинов использовать эфиры фосфонистых, фосфинистых и фосфористых кислот, то в системе возможно протекание перегруппировки Арбузова через интермедиаты описанного выше типа, которые, по-видимому, имеют строение квазифосфониевых соединений с Р—Р-связями ^{184–186}:



Добавление второго г-эка хлорфосфина приводит к разрыву Р—Р-связи в полученной моноокиси; таким образом, при соотношении реагентов 1 : 2 можно с хорошими выходами получить дифосфины ¹⁸⁴:

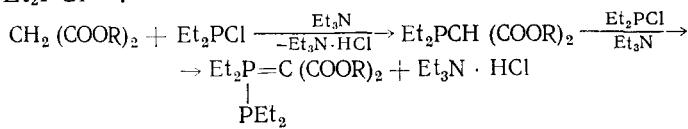


Новый тип илидов с Р—Р-связью между трех- и четырехкоординированными атомами фосфора получен из малонового эфира и различных дихлоралкил(арил)фосфинов ¹⁸⁷:



Такие же фосфораны, но линейного строения, образуются из малоновых

эфиров и Et_2PCl ¹⁸⁸:

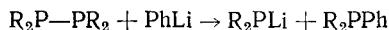


Методы синтеза ФОС с Р—Р-связями тесно переплетаются с некоторыми реакциями органических дифосфинов, приводящими к новым ФОС также с Р—Р-связями. Поэтому часть данных по синтезу можно найти в следующем разделе настоящего обзора.

IV. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ С Р—Р-СВЯЗЬЯМИ

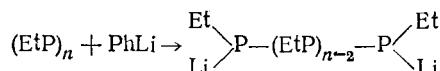
В химии фосфора широко используются представления о бифильном характере ФОС с трехкоординированным атомом фосфора. Эти представления могут быть распространены на органические дифосфины, которые обладают высокой реакционной способностью по отношению как к нуклеофильным, так и к электрофильным реагентам; при этом Р—Р-связь оказывается наиболее «куязвимой». Известно значительное число реакций, протекающих с разрывом Р—Р-связей, причем для многих из них можно говорить о гетеролитическом разрыве Р—Р-связей, хотя далеко не всегда приводятся даже косвенные подтверждения механизмов реакций.

Связь Р—Р в органических дифосфинах и циклополифосфинах легко расщепляется при действии таких нуклеофильных реагентов как щелочные металлы^{115, 189, 190}, причем легкость разрыва зависит от радикалов при атомах фосфора и от щелочного металла ($\text{K} > \text{Na} > \text{Li}$). Тетрафенилдифосфин более реакционноспособен по отношению к натрию, чем тетраалкилдифосфины, что можно объяснить большей устойчивостью образующегося аниона Ph_2P^- по сравнению с R_2P^- . Типичные нуклеофильные реагенты — литийорганические соединения — также разрывают Р—Р-связи^{118, 191}:



причем реакционная способность органических дифосфинов в этом взаимодействии (например, по отношению к PhLi) соответствует представлениям о механизме бимолекулярного нуклеофильного замещения у атома фосфора. Так, реакционная способность убывает в ряду $\text{Ph} > \text{Me} > \text{Et} > \text{n-Pr} > \text{n-Bu}$. В результате реакции образуется новый анион R_2P^- , устойчивость (и следовательно, легкость ухода) которого уменьшается с увеличением *I*-эффекта заместителей. Существенную роль для данного взаимодействия играют и пространственные факторы: при R-изо-Pr, трет.-Bu, цикло- C_6H_{11} реакция вообще не идет.

Циклополифосфины также претерпевают расщепление под действием литийорганических соединений^{118, 192, 193}. Реакция многостадийная; первоначально образуется продукт с разрывом одной Р—Р-связи:

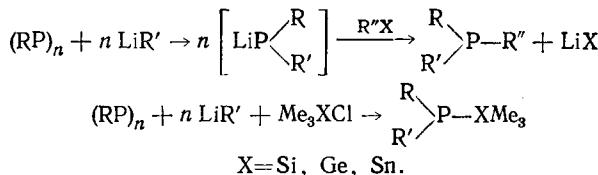


Далее продукт быстро реагирует с фениллитием с образованием вторичных продуктов расщепления — $\text{EtP}(\text{Li})(\text{PEt})_2\text{P}(\text{Li})\text{Et}$ и Et_4P_2 . Конечными продуктами являются ди- иmonoалкилфосфиды лития и этилдифенилфосфин.

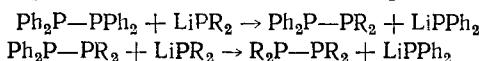
Детальное исследование взаимодействия Ph_4P_2 с фениллитием^{192, 193} позволило установить следующий ряд электрофильности по отношению

к фениллитио: $\text{Li}(\text{PPh})_{n-1}\text{PPh}_2 (n \geq 3) > (\text{PhP})_n (n = 3-5) > \text{Li}(\text{PPh})_4\text{Li} > \text{Ph}_2\text{P} - \text{PPh}_2, \quad \text{Li}(\text{PPh})_3\text{Li} > (\text{Ph})(\text{Li})\text{P} - \text{PPh}_2 > \text{Li}(\text{PPh})_2\text{Li}$.

Реакции расщепления Р—Р-связей в циклополифосфинах используются для синтеза линейных полифосфинов (это рассмотрено в предыдущей главе). Кроме того, доступность и высокая реакционная способность циклополифосфинов позволили разработать на их основе общий метод синтеза хиральных третичных фосфинов, а также соединению со связями Р—Ge, Р—Si и Р—Sn¹⁹⁴:



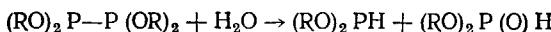
Взаимодействие органических дифосфинов с фосфидами щелочных металлов, нуклеофильность которых понижена по сравнению с нуклеофильностью литийорганических соединений, протекает медленнее¹⁹³



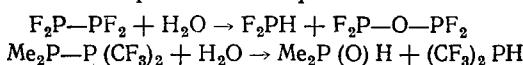
и может быть остановлено на первой стадии. Во второй стадии атака аниона R_2P^- направлена на наиболее нуклеофильный центр в молекуле, что, по-видимому, связано с выгодностью образования аниона Ph_2P^- .

Циклические полифосфены расщепляются лишь более реакционноспособными Li_2PPh ; в реакции с монолитиевыми фосфидами выход не превышает 2—3%^{189—193}.

Характер заместителей у атома фосфора резко меняет реакционную способность органических дифосфинов по отношению к нуклеофильным реагентам: электроноакцепторные заместители способствуют расщеплению Р—Р-связи. Так, вода вообще не взаимодействует с тетраалкилдиfosфинами³, но бурно реагирует с тетрааллоксидифосфинами¹⁹⁰:



На холodu ее действие приводит к количественному разрыву Р—Р-связи в дифосфинах с электроноакцепторными заместителями^{3, 63, 179}:

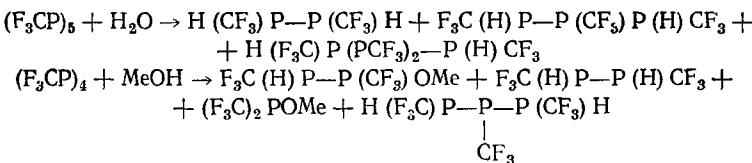


Реакция резко ускоряется в присутствии минеральной кислоты; образование в результате реакции $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$ и $\text{Me}_2\text{P(O)H}$, а не $(\text{CF}_3)_2\text{P(O)H}$ и Me_2PH , может объясняться первоначальным протонированием Me_2P -группы следами кислоты (присутствия которой, как правило, не удается избежать из-за способа получения диметилди(трифторметил)диfosфина) и последующей нуклеофильной атакой молекулы воды на фосфобензеский центр. Тетраиод- и тетрахлордиfosфены из-за высокой реакционной способности связей Р—Cl и Р—I образуют продукты дальнейшего гидролиза с разрывом Р—Р-связи^{195—197}.

Сравнительно немного данных по алкоголизу органических дифосфинов. 1,2-Дибром-1,2-(трихлорметил)диfosфин уже при низких температурах реагирует с этиловым спиртом с образованием диэтилтрихлорметилфосфонита¹²⁹. Тетрааллоксидифосфены экзотермически количественно расщепляются этиловым спиртом¹³⁰.

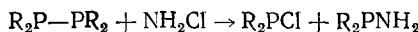
Циклополифосфены, как и тетраалкилдиfosфены, устойчивы к нейтральному гидролизу, однако легко расщепляются водным раствором

щелочи: $(CF_3P)_4$ и $(CF_3P)_5$ с разрывом связей Р—С и Р—Р образуют CF_3H , H_2 , CF_3PH_2 . В диглиме процесс значительно ускоряется, и при низких температурах взаимодействие с водой и спиртом приводит к ди-, три- и тетрафосфинам линейной структуры¹⁹⁸:

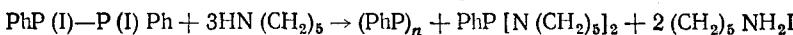


Механизм гомолитического расщепления Р—Р-связи обсуждается в¹⁹⁹. Сообщалось об единичных случаях, когда алкоголиз протекает полностью без разрыва связи Р—Р¹⁴⁰.

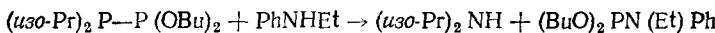
Аммиак мало реакционноспособен по отношению к $(CF_3)_4P_2$: при 20° за 28 дней реагирует лишь 48% последнего. Несколько более активным оказался в этой реакции хлорамин²⁰⁰:



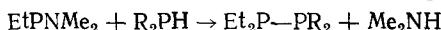
Вторичные амины не разрывают Р—Р-связь в дииодзамещенных дифосфинах при 20°, так как в этих условиях реакционная способность связей Р—Р и Р—I становится, по-видимому, сравнимой¹³¹. Однако уже при кипячении в эфире осуществляется разрыв Р—Р-связи²⁰¹:



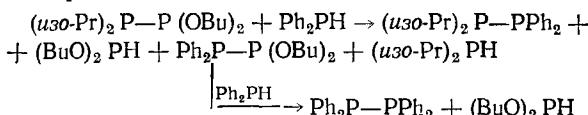
В несимметричных диалкилаллоксидифосфинах нуклеофильная атака направлена на наиболее электрофильный фосфитный центр молекулы²⁰²:



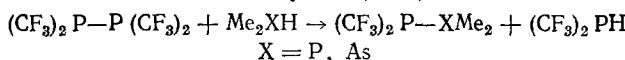
Поскольку менее основный дифениламин реагирует значительно медленнее, а липеридин вообще не вступает в реакцию, то представляется весьма обоснованным предположение о некотором оптимальном соотношении между нуклеофильностью амина и его способностью к электрофильному действию (т. е. его кислотностью), при котором процесс идет с максимальной скоростью. Известно, что для тетраалкилдифосфинов, электрофильные свойства которых выражены достаточно слабо, равновесие при реакции с аминами сдвинуто в обратную сторону³



С более сильными нуклеофилами — вторичными фосфинами — взаимодействие протекает не избирательно, а параллельно по фосфитному и фосфиновому центрам²⁰²:



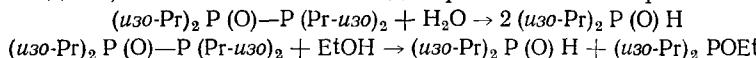
С третичными фосфинами органические дифосфины (по крайней мере, имеющие один высокоэлектрофильный центр) образуют комплексы, например комплекс $(CF_3)_2P—PM_2\cdot Me_3P$. Вторичные фосфины и арсины разрывают Р—Р-связь только в случае $(CF_3)_4P_2$ ¹⁴⁹:



Связь Р—Р в циклическом аналоге $(CF_3)_4P_4$, как было описано выше,

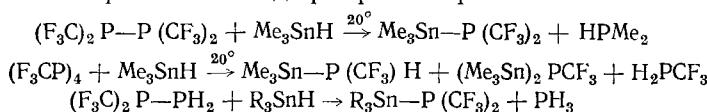
разрывается количественно под действием первичных фосфинов уже при комнатной температуре^{147, 203}.

Моноокиси органических дифосфинов гораздо более устойчивы к действию нуклеофильных реагентов, чем сами дифосфены. Так, моноокись тетраизопропилдифосфина гидролизуется водой при 20° только в течение недели; так же медленно идет реакция со спиртом¹⁷⁴:

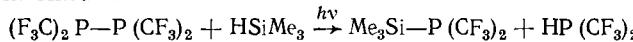


С диэтиламином моноокиси не реагируют даже при нагревании.

Оловоорганические гидриды, в которых ионность связи Sn—H выше, чем ионность связей Si—H и Ge—H, разрывают P—P-связь в наиболее электрофильных органических дифосфинах при 20°²⁰⁴:



Триметилгерман реагирует очень медленно только при 150°, а соответствующие гидриды кремния не реагируют даже при этой температуре. В условиях радикального взаимодействия удается осуществить реакцию и с триметилсиланом:

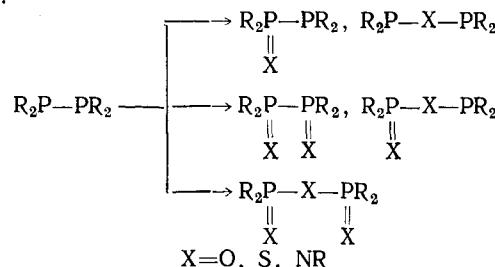


Протонные кислоты HX в водных средах легко расщепляют P—P-связь^{205, 206}. При наличии электроноакцепторных заместителей при фосфоре активность соединений в реакциях с протонными кислотами значительно понижается. Так, Ph₄P₂ реагирует с соляной кислотой более энергично, чем несимметричный диметил-ди(трифторметил)дифосфин; безводные протонные кислоты не реагируют с (CF₃)₄P₂, а с (CF₃P)_n (n=4; 5) реагируют только при длительном нагревании (в случае серной кислоты — до 100°)²⁰⁷. Карбоновые кислоты расщепляют P—P-связи в Ph₄P₂ в очень жестких условиях (150°—200°), и процесс осложняется рядом побочных превращений²⁰⁸. Свойство P—P-связи расщепляться под действием кислот используется при очистке фосфинов от примеси дифосфинов²⁰⁹.

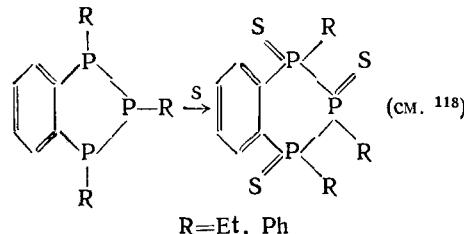
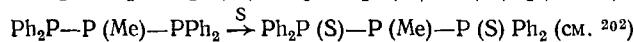
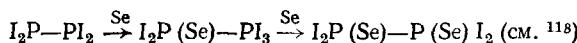
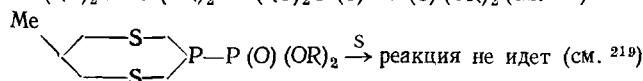
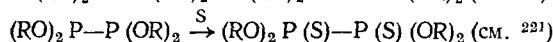
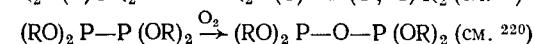
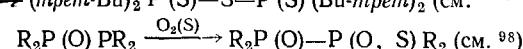
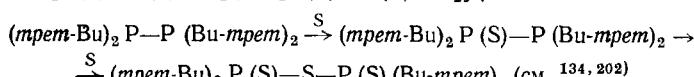
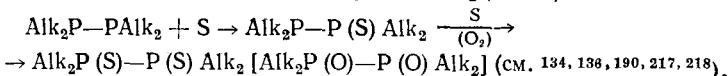
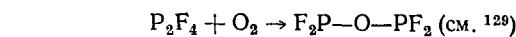
Восстановление ароматических дифосфинов на угольном или ртутном электродах протекает с разрывом P—P-связи^{210, 211}. Также с разрывом P—P-связи проходит их восстановление при действии LiAlH₄²¹².

Являясь типичными нуклеофилами, органические дифосфины, как и третичные фосфины, образуют устойчивые комплексы с кислотами Льюиса^{213, 214}. Так, Ph₄P₂ образует комплекс с одной молекулой триалкилалюминия. Более нуклеофильный Me₄P₂ образует комплекс с двумя молекулами триэтилалюминия²¹³. Как и третичные фосфины, Et₄P₂ образует устойчивый комплекс состава 1:1 с CuBr^{215, 216}.

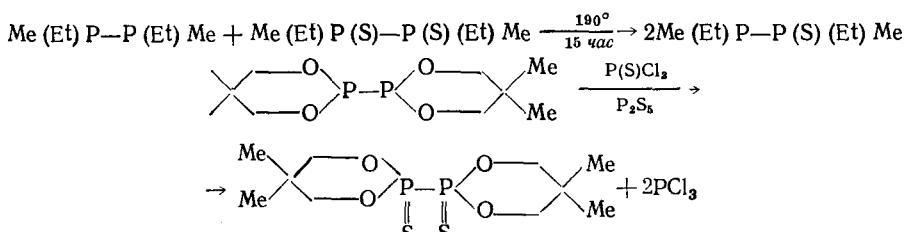
Органические ди- и полифосфины, как и третичные фосфины, весьма чувствительны к окислению. При окислении возможно образование следующих структур:



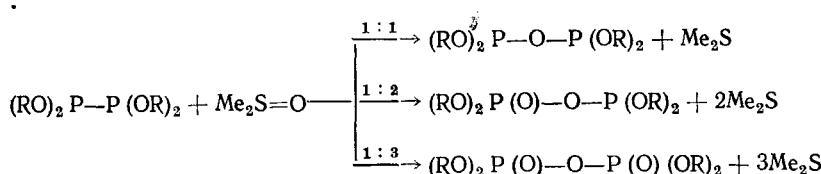
В работах^{151, 152} было показано, что результат окисления Ph_4P_2 зависит от чистоты исследуемого образца. Во всех других случаях, как правило, лишь констатируется структура конечных продуктов:



Помимо кислорода, для окисления органических дифосфинов использовался широкий набор окислителей. Так, в частности, показано, что окисление можно осуществить дитиоокисями дифосфинов²⁰², PSCl_3 и P_2S_5 ¹⁴⁰:

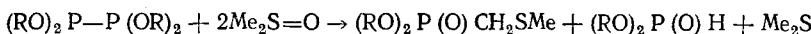


При окислении тетраалкоксидифосфинов окисью азота и N-окисью пиридина образуется смесь продуктов, содержащая соединения с одним атомом фосфора и тетраалкилпирофосфиты. Препаративно удобным является использование ДМСО при окислении тетраалкоксидифосфинов²²¹:



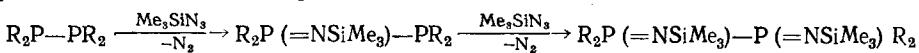
Логично трактовать эту реакцию как электрофильную атаку одного из атомов фосфора на атом кислорода молекулы ДМСО с последующей перегруппировкой промежуточно образующейся моноокиси тетраалкоксидифосфина. Такая перегруппировка была постулирована при изучении алкилирования тетраалкоксидифосфинов²²¹ и доказана в работе¹⁷³. Показано, что тетраалкилпирофосфит является вторичным продуктом реакции диалкилхлорфосфитов с солями диалкилфосфитов, и первоначально образующаяся моноокись стабильна в течение нескольких часов.

В отсутствие растворителя взаимодействие тетраалкоксидифосфинов с ДМСО проходит иначе²²¹:

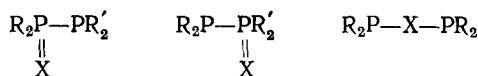


По-видимому, можно провести определенную аналогию между данным взаимодействием и реакцией ДМСО с уксусным ангидридом (реакция Пуммерера)²²².

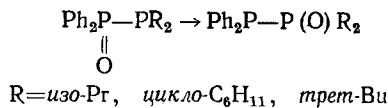
Окисление тетраалкилдифосфинов в соответствующие иммоокиси триметилсилилазидом протекает постадийно^{223, 207}:



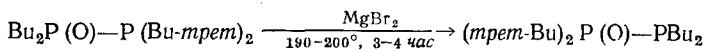
Выше уже упоминалось о существовании трех изомерных структур моноокисей несимметричных органических дифосфинов:



Вопрос об условиях образования и устойчивости этих структур является самостоятельной проблемой, детальная разработка которой позволила открыть новые перегруппировки и неизвестное ранее явление не-прототропной таутомерии в ряду ФОС^{224, 225}. Так, было найдено, что необратимые перегруппировки протекают в следующем ряду соединений¹⁷²:

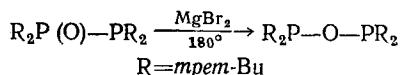


Скорость перегруппировки зависит от характера алкильного заместителя и возрастает в присутствии катализатора и при нагревании. При R-цикло-C₆H₁₁ перегруппировка при комнатной температуре завершается за пять недель, при 80° в присутствии MgBr₂ — за 4 часа. Моноокиси тетраалкилдифосфинов перегруппировываются в более жестких условиях¹⁷²:



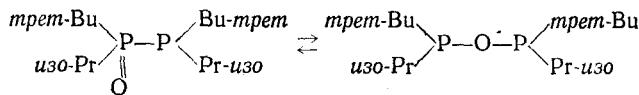
Эти данные свидетельствуют о том, что термодинамическая стабильность изомерных моноокисей несимметричных дифосфинов определяется электронной природой заместителя.

Существование ангидридов диалкилфосфинистых кислот ограничено очень узкой областью выбора радикалов, что, очевидно, связано не с электронным, а с пространственным влиянием заместителей^{174, 225}:



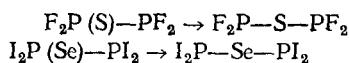
Непрототропная таутомерия наблюдается для следующего превраще-

ния¹⁷⁴ (отметим, что с ростом температуры заметно возрастает содержание ангидрида):

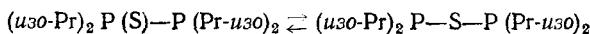


Накопление объемных заместителей у атомов фосфора настолько стабилизирует моноокись, что ее термодинамическая стабильность становится сравнимой с термодинамической стабильностью ангидрида, так как на устойчивость соединения с фрагментом Р—О—Р пространственные затруднения должны влиять в меньшей степени. Моноокись тетра(трет-бутил)диfosфина необратимо перегруппированывается в ангидридди(трет-бутил)fosфинистой кислоты, как отмечено выше.

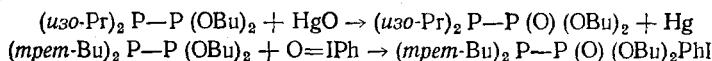
Монотиоокиси тетраалкилдиfosфинов вполне устойчивы и обычно не перегруппированываются при нагревании и действии катализаторов. Необратимая перегруппировка реализуется только для монотиоокиси тетрагалогендиfosфина^{226, 117}:



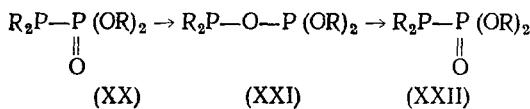
Для монотиоокисей тетраалкилдиfosфинов¹⁷⁴ с вторичными радикалами она является обратимой:



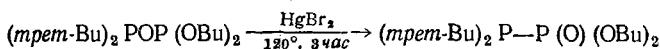
Для органических диfosфинов с атомами фосфора различной основности найдено необычное направление окисления — окисление менее основного фосфитного центра в молекуле 1,1-дизопропил-2,2-дибутоксидифосфина^{227, 228}:



При окислении иодобензолом образующаяся моноокись является следствием кинетического контроля реакции. В случае окисления окисью ртути протекают следующие перегруппировки, общие закономерности которых установлены в последнее время^{173, 175}:

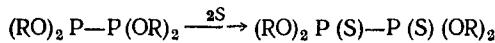


Моноокиси (XXII) наиболее термодинамически стабильны в ряду (XX—XXII) и представляют собой конечный продукт превращений в различных системах, содержащих фрагменты R₂P, (R'O)₂P и атом кислорода в соотношении 1:1:1. Изомеризация моноокиси (XX) в смешанный ангидрид (XXI) может вызываться как фосфорсодержащими электрофилемами (при температурах выше —20° такая катализитическая изомеризация протекает в течение нескольких минут), так и нуклеофилами, которые несколько менее эффективны. Перегруппировка ангидрида протекает в более жестких условиях¹⁷⁵:

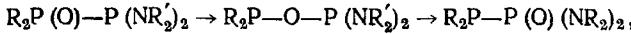


Моноокись тетраэтоксидифосфина, как указывалось выше, стабильна лишь в течение нескольких часов и легко перегруппированывается в пироfosфит¹⁷⁶. Напротив, монотиоокиси тетраалкоксидифосфинов устой-

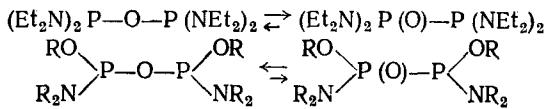
чивы¹⁷⁶, что согласуется с данными по окислению тетраалкоксилифосфинов серой¹⁴⁶.



Такая же серия перегруппировок характерна и для аминозамещенных дифосфинов^{225, 229}:

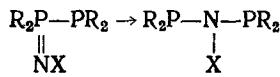


Стабильность моноокисей, по-видимому, зависит от того, насколько группировки, связанные с четырехкоординированным атомом фосфора, могут участвовать в делокализации его частичного положительного заряда, т. е. зависит от соотношения индуктивных акцепторных и мезомерных донорных свойств заместителей. Именно поэтому равновесия в приведенных выше уравнениях смешены в противоположных направлениях.



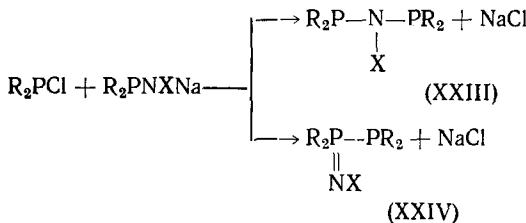
Последнее равновесие сильно сдвинуто влево, что объясняется неспособностью алкокси-групп, непосредственно связанных с четырехкоординированным атомом фосфора, эффективно участвовать в делокализации заряда Р. Об этом свидетельствуют также необратимые перегруппировки $R_2P-O-P(OR)_2$ в $R_2P-P(O)(OR)_2$, а не в $R_2P(O)P(OR)_2$ ¹⁷³.

Родственные перегруппировки обнаружены и для иминоокисей²³⁰:



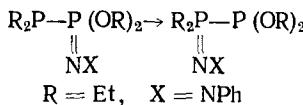
$R = изо-\text{Pr}; X = \mu\text{-YC}_6\text{H}_4$, где $Y = \text{H}, \text{OMe}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{CF}_3$

Это заставляет пересмотреть вопрос о строении первоначально образующихся продуктов при конденсации диалкилхлорфосфинов с солью амида^{231, 232}:



(XXIV)

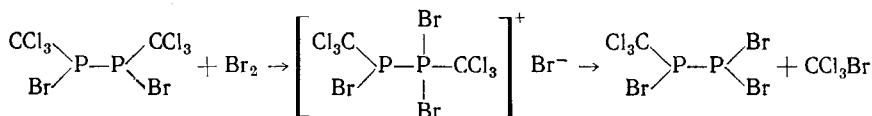
Для иминоокисей диалкилдиалкоксилифосфинов реализуется медленное превращение, обратное аналогичной перегруппировке для моноокисей и монотиоокисей²³⁰.



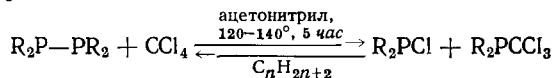
Циклические полифосфины в целом более устойчивы к окислению по сравнению с линейными полифосфинами, хотя их реакционная способность также меняется в широких пределах. Так, $(CF_3P)_4$ и $(MeP)_4$ воспламеняются на воздухе¹³⁴⁻¹³⁷, тогда как 1,2,3-трифенил-1,2,3-трифосфаиндан не окисляется воздухом в кипящем толуоле и спирте²⁵. Таким образом, фенильные заместители резко повышают устойчивость цикла к окислению, и для таких соединений результат реакции зависит от размера цикла¹⁶¹⁻¹⁶³. Например, $(PhP)_6$ в ацетонитриле при двухч-

совом кипячении не реагирует с серой и тетракарбонилом никеля, а пентамер расщепляется серой с образованием $(C_6H_5PS)_3$ и является лигандом для $Ni(CO)_4$.

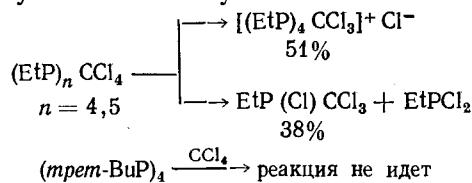
Как видно из рассмотрения реакций окисления, органические дифосфины являются весьма реакционноспособными нуклеофилами. Так, их взаимодействие как с галогенами, так и с другими галогенирующими реагентами протекает с разрывом Р—Р-связи. Возможно, что в качестве промежуточного продукта образуется квазифосфониевое соединение, которое далее претерпевает распад с атакой анионом либо по атому фосфора, либо по атому углерода. При этом в случае сильно электроотрицательных заместителей осуществляется атака по атому углерода, причем связь Р—Р может и сохраниться¹¹¹:



В более жестких условиях Р—Р-связь расщепляется даже четыреххлористым углеродом²³⁴:

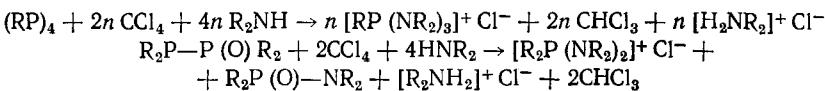


Скорость реакции в значительной мере зависит от заместителей у атома фосфора; например, при R-цикло-C₆H₁₁ требуется нагревание в течение 48 час, обратная реакция протекает при 180° в растворе углеводорода. Если основность дифосфина повышена, то можно выделить промежуточные фосфониевые соли двух типов: $[Me_2P-P(Me_2) \cdot \cdot (CCl_2)]^+2Cl^-$ и $[Et_2P-P(Et_2)(CCl_3)]^+Cl^-$, причем в случае циклопентофосфинов они могут быть вполне устойчивы²³⁴:

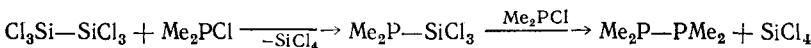


В двухкомпонентных системах «первичный или вторичный амин — CCl₄» взаимодействие протекает по типу реакции Тодда — Атертона²³⁵, причем выход солей увеличивается параллельно повышению нуклеофильности дифосфинов и основности аминов.

Для пространственно-затрудненных аминов реакция протекает с образованием связи Р—С²³⁶:

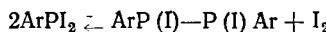


Существуют примеры, когда реакции с электрофильными реагентами являются обратимыми; это описанное выше взаимодействие R₄P₂ с CCl₄²⁰². Равновесие данного типа может быть вообще сдвинуто на цело в сторону дифосфина, если галогенирующий агент является легколетучим²³⁷:

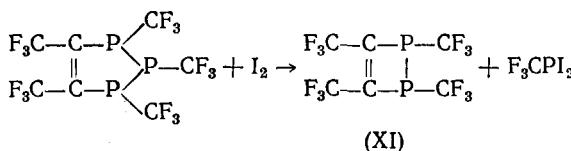


Реакция также является обратимой, когда процесс включает разрыв

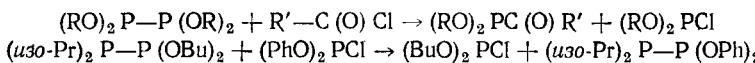
энергетически малоемких Р—I-связей²³⁸ и аналогичен превращению PI₃ в P₂I₄ в растворе эфира²³⁹:



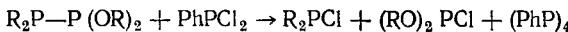
В некоторых случаях (структура (XI)) Р—Р-связи вообще не расщепляются иодом¹¹⁷:



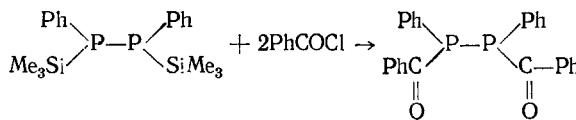
Синтетические возможности реакций с расщеплением Р—Р-связей весьма широки. Так, использование в этой реакции галогенангидридов карбоновых кислот позволило впервые осуществить синтез α -кетофосфонитов^{240, 241}; хлорангидриды кислот фосфора использованы для синтеза некоторых несимметричных диалкилдиаллоксидифосфинов¹⁴⁷:



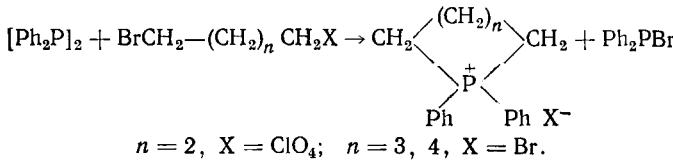
Последняя реакция идет избирательно по фосфинному центру диалкилдиаллоксидифосфина. Необычно проходит взаимодействие диалкилдиаллоксидифосфинов с PhPCl₂: как и в случае взаимодействия тетрааллоксидифосфинов с PCl₃, протекает окислительно-восстановительное расщепление Р—Р-связи, и PhPCl₂ восстанавливается до (PhP)₄.



Взаимодействие силилированных органических дифосфинов с хлорангидридами карбоновых кислот приводит к α -кетофосфонитам с Р—Р-связями²⁴²:

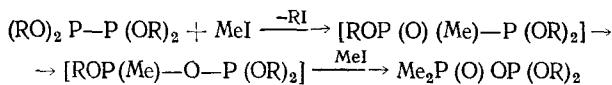


Алкилгалогениды, как типичные электрофильные реагенты, образуют с органическими ди- и полифосфинами фосфониевые соли (1 : 1), которые вполне устойчивы в случае циклополифосфинов. С увеличением электронодонорных свойств заместителей у атома фосфора скорость алкилирования возрастает²⁴³. Монофосфониевые соли тетраалкилдиаллоксидифосфинов и органических линейных трифосфинов, как правило, нестабильны, особенно в случае соединений с объемными радикалами или в случае 1,1-диалкил-2,2-диаллоксидифосфинов^{134, 202}. Перфторфосфобензол не взаимодействует с иодистым метилом²⁴³. На основе реакции легко доступного Ph₄P₂ с α , ω -дигалогеналкиленами можно получить циклические монофосфониевые соли²⁴⁴:



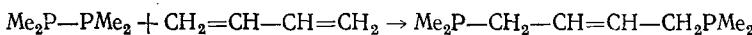
$$n = 2, \text{ X} = \text{ClO}_4; \quad n = 3, 4, \text{ X} = \text{Br}.$$

Аномально протекающее взаимодействие с иодистым метилом в ряду тетрааллоксидифосфинов²⁴¹ включает не только стандартные превращения по схеме перегруппировки Арбузова, но и перегруппировку фрагмента Р(О)—Р в Р—О—Р.

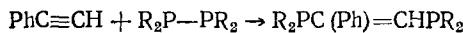


Неорганические и органические дифосфины присоединяются по С—С-связям, что позволило провести формальную аналогию между реакционной способностью дифосфинов и галогенов³. В некоторых случаях механизм этого присоединения, по-видимому, не вызывает сомнения. Так, F₄P₂ в условиях радикальной реакции (облучение УФ-светом) гладко присоединяется к олефинам^{245–247}, причем легкость присоединения изменяется в последовательности: этилен > пропилен > бутилен-2, что согласуется с обычным рассмотрением в рамках «стереических затруднений». В данном случае можно говорить о радикальном присоединении, так как без облучения реакция при комнатной температуре не идет вообще, но реализуется при 200°, когда F₄P₂ диссоциирует с образованием PF₂-радикала^{247, 248}. С перфторолефинами, легко присоединяющими нуклеофильные интермедиаты, реакция идет медленно и с очень небольшими выходами. О стереохимии данного взаимодействия можно судить по присоединению к циклогексену, когда образуется только транс-изомер²⁴⁸ с соотношением соединений с аксиальной и экваториальной ориентацией PF₂-групп, равным 6 : 4.

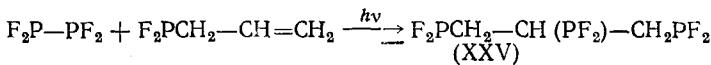
Тетраметилдифосфин при 100° медленно реагирует с бутадиеном в присутствии азо-бис-изобутиронитрила с образованием исключительно продукта 1,4-присоединения²⁴⁹:



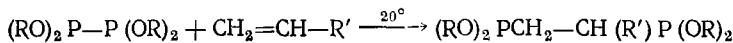
В темноте реакция не идет даже при 100°²⁵⁰. Присоединение тетраалкилдифосфинов по тройной связи также является, по-видимому, радикальной реакцией, так как протекает только при УФ-облучении или в присутствии инициаторов и приводит к смеси цис- и транс-изомеров²⁵¹:



Тридентатный лиганд (XXV) образуется при УФ-облучении с такой длиной волны, при которой F₄P₂ распадается на F₂P-радикалы^{252–254}:



Тетраалоксидифосфины проявляют высокую реакционную способность в реакциях присоединения по кратным связям, активированным по отношению к нуклеофильной атаке²⁵⁵:

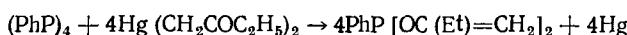


В случае уменьшения электрофильности двойной связи (метилметакрилат) скорость реакции уменьшается, и для ее завершения требуется нагревание до 60°. К бутадиену тетраалоксидифосфины не присоединяются даже при 150°¹³⁰.

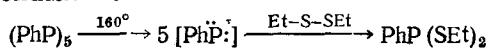
Известно, что оптимальными условиями для гомолитического разрыва Р—Р-связи является облучение ($\lambda > 300$ нм) или нагревание выше 180°^{256, 257}. Присоединение тетрафенилдифосфина по связи C=O альдегидов происходит в интервале от 180° до 200°, по-видимому, по свободно-радикальному механизму; образующиеся кетофосфиниты в столь жестких условиях претерпевают ряд дальнейших превращений²⁵⁶.

Выше упоминалось, что интермедиат R[•]P (фосфиниден) является, по-видимому, карбеноидной частицей, и поэтому циклополифосфины могут рассматриваться как потенциальные источники фосфинида.

например, для получения изопропениловых эфиров фенилfosфонистой кислоты²⁵⁸:

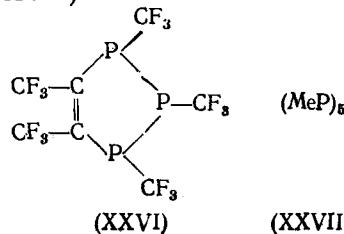


или для внедрения по связи неметалл — неметалл. Первые шаги в этой области были сделаны при изучении реакций фосфинидена с дисульфидами²⁵⁸ и α -дикетонами²⁵⁹:



В процессе присоединения к замещенным бутадиенам образование интермедиата $Ph\ddot{P}$: было доказано масс-спектрометрически. Позднее было исследовано внедрение фосфинидена по связям P—N, As—As, Si—Si и N—N²⁶⁰. В реакции N,N-(диметил) — диметиламидофосфинита с $(CF_3P)_4$ образовывались смеси, главным компонентом которых был фосфиниденовый комплекс, который далее превращался в продукт внедрения фосфинидена по связи P—N. Так же проходило внедрение по связи As—As в тетраметилдиарсine. Взаимодействия с тетраметилгидразином и гексаметилдисиланом обнаружить не удалось.

Данные масс-спектрометрического изучения тетраалкилдифосфинов интерпретированы в пользу доказательства дополнительного связывания в этих соединениях^{261—263}, что является, как это было обсуждено выше, достаточно спорным. В связи с проблемой $p_\pi-d_\pi$ -сопряжения была сделана попытка генерации анион-радикалов из гетероциклов (VIII), (XI), (XXII), (XXVII)



действием сплава NaK или электрохимически при $-125^\circ C$ ²⁶⁵. Оказалось, что (XXVII) и (VIII) вообще не дают радикалов; спиновая плотность анион-радикалов (XI) и (XXVI) локализована на C=C-связях, а не на атоме фосфора. Это указывает на то, что d -орбитали не стабилизируют наиболее низколежащие MO атома P и, таким образом, среди элементов второго периода легкое восстановление до анион-радикалов характерно лишь для кремния в случае циклополисиланов.

ИК- и КР-спектроскопия широко использовалась, в частности, для конформационного анализа дифосфинов; в целях же идентификации P—P-связи в соединениях самого различного типа наиболее информативным является метод ЯМР-спектроскопии на ядрах фосфора, и, в значительно меньшей степени, на ядрах водорода. До сих пор теоретическое предсказание величин химических сдвигов в спектрах ЯМР^{31P} является неудовлетворительным; однако накопленный в этой области экспериментальный материал по самым различным типам соединений с P—P-связи настолько велик к настоящему времени, что идентификация на основании аналогий является вполне удовлетворительной. Значения константы спин-спинового взаимодействия между непосредственно связанными атомами фосфора (J_{P-P}) лежат в весьма широких пределах (до 1000 Гц) в зависимости от природы заместителей у атома фосфора^{265, 266}; для двух трехкоординированных атомов фосфора значение J_{P-P} колеблется в пределах 100—400 Гц. Знак констант J_{P-P} для органических дифосфинов надежно известен в единичных случаях⁵⁵ и является отрицательным, в то время как константы J_{P-N} положительны²⁶⁷.

* * *

Таким образом, химия органических ди- и полифосфинов интенсивно развивалась в последние годы как в теоретическом плане (стереохимия и конформационный анализ ФОС, открытие и исследование непрототропной таутомерии и т. д.), так и в прикладном плане (тетраалкилдифосфины являются инициаторами сополимеризации хлоралая с изоцианатаами²⁶⁸, эффективными фосфорилирующими агентами в химии сахаров²⁶⁹). Несомненно, в ближайшие годы эта еще сравнительно недостаточно изученная область химии ФОС будет привлекать все большее внимание исследователей.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Kohler, A. Michaelis, Ber., 10, 807 (1877).
2. M. Baudler, M. Kemper, Naturwissenschaft, 58, 624 (1971).
3. A. H. Cowley, Chem. Rev., 65, 617 (1965).
4. M. J. Gallagher, I. D. Jenkins, Topics in Stereochemistry, v. 3, Interscience Wiley, N. Y., 1967.
5. L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Ithaca, Cornell University Press, 1960.
6. B. Beagley, A. R. Conrad, J. M. Freeman, J. J. Monaghan, B. G. Norton, G. C. Hollowell, J. Mol. Struct., 11, 371 (1972).
7. R. L. Kuczkowski, H. W. Schiller, R. W. Rudolph, Inorg. Chem., 10, 2505 (1971).
8. R. J. Gillespie, J. Chem. Educ., 47, 18 (1970).
9. L. S. Bartell, H. K. Jow, J. Mol. Struct., 15, 209 (1973).
10. A. H. Cowley, W. D. White, M. C. Damasco, J. Am. Chem. Soc., 91, 1922 (1969).
11. H. L. Hodges, R. W. Rudolph, Inorg. Chem., 11, 2845 (1972).
12. K. Issleib, W. Grundler, Theor. Chim. Acta, 11, 107 (1968).
13. E. L. Wagner, Там же, 23, 127 (1971).
14. H. Beall, C. H. Bushweller, W. J. Dewkett, M. Grace, J. Am. Chem. Soc., 92, 3489 (1970).
15. J. R. Durig, L. A. Carreira, J. D. Odom, Там же, 96, 2688 (1974).
16. G. C. Leung, J. Waser, J. Phys. Chem., 60, 539 (1956).
17. A. Mc. Adam, B. Beagley, T. G. Hewitt, Trans. Faraday Soc., 66, 2732 (1970).
18. H. L. Carrell, J. Donohue, Acta Cryst., B24, 699 (1968).
19. J. A. Jarvis, R. H. B. Mais, P. G. Owston, D. T. Thompson, J. Chem. Soc., A, 1968, 622.
20. R. H. B. Mais, P. G. Owston, D. T. Thompson, A. M. Wood, Там же, A, 1967, 1744.
21. S. H. Dutta, M. M. Woolfson, Acta Cryst., 14, 178 (1961).
22. J. J. Daly, J. Chem. Soc., 1964, 6147.
23. L. Maier, Helv. Chim. Acta, 49, 1119 (1966).
24. J. J. Daly, J. Chem. Soc., 1965, 4789.
25. J. J. Daly, Там же, A, 1966, 1020.
26. G. Palenik, J. Donohue, Acta Cryst., 15, 564 (1962).
27. C. J. Spencer, W. N. Lipscomb, Там же, 14, 250 (1961).
28. C. R. S. Dean, A. Finch, P. J. Gardner, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 70, 1921 (1974).
29. F. E. Saalfeld, H. J. Svec, Inorg. Chem., 3, 1442 (1964).
30. A. Sandoval, H. C. Moser, R. W. Kiser, J. Phys. Chem., 67, 124 (1963).
31. A. Finch, A. Hameed, P. J. Gardner, N. Paul, Chem. Commun., 1969, 391.
32. Н. Н. Гришин, Г. М. Боголюбов, А. А. Петров, Ж. общ. химии, 38, 2683 (1968).
33. C. B. Colburn, in Advances in Fluorine Chemistry, v. 3, ed. M. Stacey, J. C. Tatlow, A. G. Sharpe, Butterworth, London, 1963.
34. S. R. Gunn, L. G. Green, J. Phys. Chem., 65, 779 (1961).
35. L. Pauling, M. Simonetta, J. Chem. Phys., 20, 29 (1952).
36. Г. Герцберг, Электронные спектры и строение многоатомных молекул, «Мир», М., 1969.
37. K. S. Pitzer, J. Am. Chem. Soc., 70, 2140 (1948).
38. S. L. Hartley, W. S. Holmes, J. K. Jacques, M. P. Mole, J. C. McCoubrey, Quart. Rev., 17, 209 (1963).
39. C. T. Mortimer, Pure Appl. Chem., 2, 71 (1961).
40. I. Absar, J. B. Robert, R. Van Wazer, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 68, 799 (1972).
41. H. Bock, Pure Appl. Chem., 44, 343 (1975).
42. J. R. Durig, B. M. Gimarc, J. D. Odom, Vibrational Spectra and Structure, v. II, N. Y., 1973.

43. J. R. Durig, J. S. DiJorio, Inorg. Chem., 8, 2796 (1969).
44. J. R. Durig, R. W. MacNamee, J. Mol. Struct., 17, 426 (1973).
45. J. R. Durig, J. E. Saunders, J. D. Odom, J. Chem. Phys., 54, 5285 (1971).
46. J. D. Witt, J. W. Thompson, J. R. Durig, Inorg. Chem., 12, 811 (1973).
47. R. M. Lynden-Bell, Trans. Faraday Soc., 57, 888 (1961).
48. M. Baudler, L. Schmidt, Naturwissenschaft, 44, 488 (1957).
49. E. R. Nixon, J. Phys. Chem., 60, 1054 (1956).
50. S. G. Frankiss, Inorg. Chem., 7, 1931 (1968).
51. S. Elbel, H. tom Diek, G. Becker, W. Ensslin, Там же, 15, 1235 (1976).
52. J. B. Robert, H. Marsmann, J. R. Van Wazer, Chem. Commun., 1970, 356.
53. D. L. Ames, D. W. Turner, Там же, 1975, 179.
54. A. H. Cowley, M. J. S. Dewar, D. W. Goodman, M. C. Padolina, J. Am. Chem. Soc., 96, 2648 (1974).
55. R. K. Harris, R. G. Hayter, Canad. J. Chem., 42, 2282 (1964).
56. R. K. Harris, E. M. McVicker, Chem. Commun., 1975, 886.
57. H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, Там же, 1975, 582.
58. S. Aime, R. K. Harris, E. M. McVicker, M. Fild, Там же, 1974, 426.
59. W. McFarlane, D. S. Rycroft, J. Chem. Soc., Faraday Trans., II, 1974, 377.
60. M. M. Kreevoy, E. A. Mason, J. Am. Chem. Soc., 79, 4851 (1957).
61. Г. М. Боголюбов, Ж. общ. химии, 38, 945 (1968).
62. H. L. Hodges, L. S. Su, L. S. Bartell, Inorg. Chem., 14, 599 (1975).
63. R. W. Rudolf, R. C. Taylor, R. W. Parry, J. Am. Chem. Soc., 88, 3729 (1966).
64. K. H. Rhee, A. M. Snider, F. A. Miller, Spectrochim. Acta, A29, 1029 (1973).
65. S. G. Frankiss, F. A. Miller, H. Stammreich, T. T. Sans, Там же, A23, 543 (1967).
66. S. G. Frankiss, F. A. Miller, H. Stammreich, T. T. Sans, Chem. Commun., 1966, 318.
67. M. Baudler, G. Fricke, Z. anorg. allgem. Chem., 345, 129 (1966).
68. A. H. Cowley, S. T. Cohen, Inorg. Chem., 4, 1200 (1965).
69. S. Wolfe, Accounts Chem. Res., 5, 102 (1972).
70. Whangbo, Myung-Hwan, S. Wolfe, Canad. J. Chem., 54, 949 (1976).
71. C. R. Brundle, N. A. Kuebler, M. B. Robin, H. Basch, Inorg. Chem., 11, 20 (1972).
72. T. Kojima, H. Hirakawa, T. Oka, J. Phys. Soc. Japan, 13, 321 (1958).
73. D. C. McKean, Spectrochim. Acta, 10, 161 (1968).
74. A. Jamaguchi, I. Ichishima, T. Shimanouchi, S. Mizushima, Там же, 16, 1471 (1959).
75. J. R. Durig, S. F. Bush, E. E. Mercer, J. Chem. Phys., 44, 4238 (1967).
76. F. G. Baglin, S. F. Bush, J. R. Durig, Там же, 47, 2104 (1967).
77. C. B. Colburn, F. A. Johnson, C. Haney, Trans. Faraday Soc., 43, 4526 (1965).
78. J. R. Durig, J. W. Clark, Там же, 48, 3216 (1968).
79. J. B. Robert, H. Marsmann, J. R. Van Wazer, Chem. Commun., 1970, 356.
80. J. B. Robert, H. Marsmann, I. Absar, J. R. Van Wazer, J. Am. Chem. Soc., 93, 3320 (1971).
81. J. B. Lambert, G. F. Jackson, D. C. Mueller, Там же, 90, 6401 (1968).
82. J. B. Lambert, G. F. Jackson, D. C. Mueller, Там же, 92, 3093 (1970).
83. J. B. Lambert, D. C. Mueller, Там же, 88, 3669 (1966).
84. E. Fluck, K. Issleib, Chem. Ber., 98, 2674 (1965).
85. A. Rauk, L. C. Allen, K. Mislow, Angew. Chem., 82, 453 (1970).
86. M. G. Hogben, R. S. Gay, W. A. G. Graham, J. Am. Chem. Soc., 88, 3457 (1966).
87. J. J. Daly, J. Chem. Soc., 1966, 428
88. J. J. Daly, L. Maier, Nature, 208, 383 (1965).
89. T. J. DuPont, J. L. Mills, Inorg. Chem., 12, 2487 (1973).
90. R. Hoffmann, K. G. Caulton, Там же, 14, 1997 (1975).
91. M. Baudler, A. Hanmerstrom, Z. Naturforsch., 20B, 810 (1965).
92. E. Fluck, K. Issleib, Z. anorg. allgem. Chem., 339, 274 (1965).
93. E. Fluck, K. Issleib, Z. Naturforsch., 21B, 736 (1966).
94. J. W. Bart, Acta Cryst., B25, 762 (1969).
95. L. R. Smith, J. L. Mills, Chem. Commun., 1974, 808.
96. A. H. Cowley, R. P. Pinnel, J. Am. Chem. Soc., 88, 4533 (1966).
97. R. ViKing, R. H. Reimann, Inorg. Chem., 15, 184 (1976).
98. M. Baudler, J. Vesper, P. Junkes, H. Sandermann, Angew. chem., Int. Ed., 10, 940 (1971).
99. Б. Вальтер, М. Визе, в кн. Химия и применение фосфорорганических соединений, Труды V конф. по химии ФОС, «Наука», М., 1974.
100. В. С. Левченко, И. Е. Шейкман, А. В. Кирсанов, Ж. общ. химии, 29, 147 (1959).
101. M. Baudler, E. Schreiber, Z. Naturforsch., 20B, 494 (1965).
102. D. Negoiu, D. Lupu, An. Univ. Bucuresti. Chem., 21, 89 (1972); РЖХим., 1973, 15Ж450.
103. Л. П. Журавлева, М. И. Зыола, Ж. общ. химии, 42, 526 (1972).

104. Л. П. Журалева, М. И. Зьола, М. Г. Сулейманова, А. В. Кирсанов, Там же, 38, 342 (1968).
105. Н. Г. Фещенко, Т. И. Алексеева, А. Ф. Иродионова, А. В. Кирсанов, Там же, 37, 473 (1967).
106. Н. Г. Фещенко, А. В. Кирсанов, Там же, 36, 564 (1966).
107. Н. Г. Фещенко, Т. И. Алексеева, А. В. Кирсанов, Там же, 38, 122 (1968).
108. Н. Г. Фещенко, И. К. Мазепа, К. Горбатенко, Ю. П. Маковецкий, В. П. Кухарь, А. В. Кирсанов, Там же, 39, 129 (1969).
109. Н. Г. Фещенко, Т. И. Алексеева, А. В. Кирсанов, Там же, 38, 545 (1968).
110. A. A. Sandoval, H. C. Moser, Inorg. Chem., 2, 27 (1963).
111. P. Z. Airey, Z. Naturforsch., 24B, 1393 (1969).
112. J. C. Green, M. L. H. Green, E. G. Morris, Chem. Commun., 1974, 212.
113. Г. М. Боголюбов, А. А. Петров, Ж. общ. химии, 36, 1505 (1966).
114. Г. М. Боголюбов, А. А. Петров, ДАН СССР, 173, 1076 (1967).
115. K. Issleib, F. Krech, Chem. Ber., 98, 2545 (1965).
116. M. Baudler, B. Volland, H.-W. Valpertz, Там же, 106, 1049 (1973).
117. F. G. Mann, A. J. H. Mercer, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1972, 1631.
118. K. Issleib, F. Krech, Z. anorg. allgem. Chem., 385, 47 (1971).
119. R. Stern, D. Commereuc, J. Chauvin, H. Kagan, Франц. заявка, 2190 830 (1974); С. А., 80, 131291 (1975).
120. K. Issleib, K. Krech, Chem. Ber., 99, 1310 (1966).
121. K. Issleib, E. Fluck, Angew. Chem., 78, 597 (1966).
122. М. И. Кабачник, Е. С. Шепелева, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 56.
123. Г. М. Боголюбов, А. А. Петров, Ж. общ. химии, 35, 704 (1965).
124. Г. М. Боголюбов, А. А. Петров, Там же, 35, 754 (1965).
125. S. A. Butter, J. Chatt, Inorg. Synth., 15, 185 (1974).
126. L. Maier, J. Inorg. Nuclear Chem., 24, 275 (1962).
127. M. G. Ang, J. M. Miller, Chem. Ind., 1966, 944.
128. M. Fild, I. Hollenberg, O. Glemser, Naturwissenschaft., 54, 89 (1967).
129. M. Lustig, J. K. Ruff, C. B. Colburn, J. Am. Chem. Soc., 88, 3875 (1966).
130. А. Л. Чехун, Канд. дисс., М., МГУ, 1972.
131. H. J. Vetter, H. North, Chern. Ber., 96, 1816 (1963).
132. R. Demuth, J. Grobe, L. Steiner, Z. Naturforsch., 26B, 731 (1971).
133. Б. И. Степанов, Е. Н. Карпова, А. И. Боканов, Ж. общ. химии, 39, 1544 (1969).
134. K. Issleib, M. Hoffmann, Chem. Ber., 99, 1320 (1966).
135. S. E. Frasier, R. P. Nielsen, H. H. Sisler, Inorg. Chem., 3, 292 (1964).
136. Гильм Камай, Л. А. Хизматуллина, Ж. общ. химии, 26, 3815 (1956).
137. F. Ramirez, E. A. Tsolis, J. Am. Chem. Soc., 92, 7553 (1970).
138. С. В. Пономарев, А. А. Степанов, В. Н. Сергеев, И. Ф. Луценко, Ж. общ. химии, в печати.
139. И. В. Комлев, А. И. Завалишина, И. П. Черникович, Д. А. Предводителев, Э. Е. Нифантьев, Там же, 42, 802 (1972).
140. Э. Е. Нифантьев, А. И. Завалишина, И. В. Комлев, Там же, 41, 1451 (1971).
141. Ю. П. Попов, И. В. Комлев, Э. Е. Нифантьев, Там же, 41, 2337 (1971).
142. I. F. Lutsenko, M. V. Proskurnina, A. A. Borisenko, Organometal. in Chem. Synth., 1, 169 (1970/1971).
143. И. Ф. Луценко, М. В. Прокурнина, А. А. Борисенко, ДАН СССР, 193, 828 (1970).
144. А. Л. Чехун, М. В. Прокурнина, И. Ф. Луценко, Ж. общ. химии, 40, 2516 (1970).
145. М. В. Прокурнина, А. Л. Чехун, И. Ф. Луценко, Там же, 43, 66 (1973).
146. В. Л. Фосс, Ю. А. Вейц, В. В. Кудинова, А. А. Борисенко, И. Ф. Луценко, Там же, 43, 1000 (1973).
147. A. H. Cowley, J. Am. Chem. Soc., 89, 5990 (1967).
148. R. W. Rudolf, H. W. Schiller, Там же, 90, 3581 (1968).
149. H. G. Cavell, R. C. Dobbie, J. Chem. Soc., A, 1968, 1406.
150. H. Matschiner, A. Tzsachach, R. Matuschke, Пат. ГДР 86394 (1971). С. А., 77, 140281 (1972).
151. E. J. Spanier, E. E. Caropreso, Tetrahedron Letters, 1969, 199.
152. E. J. Spanier, F. E. Caropreso, J. Am. Chem. Soc., 92, 3348 (1970).
153. M. Baudler, A. Zarkadas, Chem. Ber., 105, 3844 (1972).
154. M. Baudler, M. Hallab, A. Zarkadas, E. Tolls, Там же, 106, 3962 (1973).
155. H. Schumann, L. Rosdi, W. Schmidt-Fritshe, Chem. Z., 101, 156 (1977).
156. K. Issleib, A. Balszuweit, Chem. Ber., 99, 1326 (1966).
157. W. L. Jolly, Techn. Inorg. Chem., 1, 5 (1963).
158. J. P. Albrand, D. Gagnaire, J. Am. Chem. Soc., 94, 8631 (1972).
159. J. P. Albrand, S. P. Anderson, H. Goldwhite, L. Hoff, Inorg. Chem., 14, 570 (1975).
160. P. M. Treichel, W. K. Dean, W. M. Douglas, J. Organometal. Chem., 42, 145 (1972).

161. J. Grobe, R. Rau, Z. anorg. allgem. Chem., 414, 19 (1975).
 162. H. G. Ang, J. S. Shannon, B. O. West, Chem. Communns, 1965, 10.
 163. H. G. Ang, B. O. West, Austral. J. Chem., 20, 1133 (1967).
 164. A. Forster, C. S. Cundy, M. Green, F. G. A. Stone, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 2, 233 (1966).
 165. M. A. Busch, P. Woodward, J. Chem. Soc., A, 1968, 1221.
 166. A. H. Cowley, K. F. Hill, Inorg. Chem., 12, 1446 (1973).
 167. C. S. Cundy, M. Green, F. G. A. Stone, A. Taunton-Rigby, J. Chem. Soc., A, 1968, 1776.
 168. M. A. Bush, V. R. Cook, P. Woodward, Chem. Communns, 1967, 630.
 169. D. Adams, F. A. Cotton, W. R. Cullen, D. L. Hunter, L. Mihickuk, Inorg. Chem., 14, 1395 (1973).
 170. G. Schmid, H. P. Kemphy, Z. anorg. allgem. Chem., 418, 243 (1975).
 171. K. Issleib, B. Walther, J. Organometal. Chem., 22, 375 (1970).
 172. B. Л. Фосс, В. А. Солоденко, И. Ф. Луценко, Ж. общ. химии, 46, 2382 (1976).
 173. В. Л. Фосс, Ю. А. Вейц, Н. В. Лукашев, Ю. Е. Цветков, И. Ф. Луценко, Там же, 47, 479 (1977).
 174. В. Л. Фосс, Ю. А. Вейц, П. Л. Кухмистеров, В. А. Солоденко, И. Ф. Луценко, Там же, 47, 477 (1977).
 175. V. L. Foss, U. A. Veits, I. F. Lutsenko, Phosph. and Sulfur, 3, 299 (1977).
 176. В. Л. Фосс, Ю. А. Вейц, П. А. Кухмистеров, И. Ф. Луценко, Ж. общ. химии, 47, 721 (1977).
 177. S. Inokawa, Y. Tanaka, H. Joshida, T. Ogata, Chem. Letters, 6, 469 (1972).
 178. D. Weber, E. Fluck, Z. Naturforsch., 30B, 60 (1975).
 179. S. F. Spangenberg, H. H. Sisler, Inorg. Chem., 8, 1006 (1969).
 180. S. F. Spangenberg, A. J. Bigler, C. P. Smith, Tetrahedron, 24, 5041 (1968).
 181. F. Ramirez, A. J. Bigler, C. P. Smith, J. Am. Chem. Soc., 90, 3507 (1968).
 182. W. Wolfsberger, Z. Naturforsch., 29B, 35 (1974).
 183. J. C. Summers, H. H. Sisler, Inorg. Chem., 9, 862 (1970).
 184. K. M. Abraham, J. R. Van Wazer, Там же, 14, 1099 (1975).
 185. K. M. Abraham, J. R. Van Wazer, Там же, 13, 2346 (1974).
 186. E. Fluck, H. Binder, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 3, 307 (1967).
 187. G. Bergerhoff, O. Hammes, J. Falbe, B. Tihanyi, J. Weber, W. Weisheit, Tetrahedron, 27, 3593 (1971).
 188. О. И. Колодажный, Ж. общ. химии, 45, 2561 (1975).
 189. K. Issleib, F. Krech, Chem. Ber., 98, 1093 (1965).
 190. K. Issleib, H.-R. Roloff, Там же, 98, 2091 (1965).
 191. K. Issleib, F. Krech, J. Organometal. Chem., 13, 283 (1968).
 192. K. Issleib, F. Krech, Z. anorg. allgem. Chem., 372, 65 (1970).
 193. K. Issleib, F. Krech, Chem. Ber., 98, 2545 (1965).
 194. M. Schmidt, W. R. Neeff, Angew. Chem., 82, 808 (1970).
 195. J. H. Wiersma, A. A. Sandoval, J. Chromatog., 20, 374 (1965).
 196. M. Baudler, M. Mergel, Z. anorg. allgem. Chem., 374, 159 (1970).
 197. M. Baudler, M. Mergel, Там же, 373, 285 (1970).
 198. R. S. Davidson, R. A. Sheldon, S. Trippet, J. Chem. Soc., 1966, 722.
 199. W. R. Cullen, Canad. J. Chem., 40, 575 (1962).
 200. S. E. Frasier, H. H. Sisler, Inorg. Chem., 5, 925 (1966).
 201. Н. Г. Фещенко, Т. В. Ковалева, А. В. Кирсанов, Ж. общ. химии, 42, 287 (1972).
 202. Ю. А. Вейц, канд. дисс. МГУ, М., 1973.
 203. C. R. Dobbie, D. P. Gosling, P. B. Straughan, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, 2368.
 204. S. Ansari, J. Grobe, Z. Naturforsch., 30B, 531 (1975).
 205. F. Seel, K. Rudolph, Z. anorg. allgem. Chem., 363, 233 (1968).
 206. F. Seel, K. Rudolph, W. Gomber, Angew. Chem., Int. Ed., 6, 708 (1967).
 207. R. Appel, R. Milker, Chem. Ber., 107, 2658 (1974).
 208. R. S. Davidson, R. A. Sheldon, S. Trippet, J. Chem. Soc., C, 1967, 1547.
 209. M. Baudler, H. Staendeke, M. Kemper, Z. anorg. allgem. Chem., 388, 125 (1972).
 210. H. Matschiner, L. Krause, F. Krech, Там же, 373, 1 (1970).
 211. H. Matschiner, F. Krech, A. Steinert, Там же, 371, 256 (1969).
 212. K. Issleib, A. Tzschach, Там же, 338, 141 (1965).
 213. D. F. Clemens, H. H. Sisler, W. S. Brey, Inorg. Chem., 5, 527 (1966).
 214. R. T. Paine, R. W. Parry, Inorg. Chem., 11, 210 (1972).
 215. J. Kaiser, H. Hartung, E. Lengies, R. Richter, J. Sieler, Z. anorg. allgem. Chem., 422, 149 (1976).
 216. S. K. Wong, J. K. S. Wan, Spectroscopy Letters, 3, 135 (1970).
 217. A. U. Cowley, W. D. White, Spectrochim. Acta, 22, 1431 (1966).
 218. О. П. Яковлева, В. С. Благовещенский, А. А. Борисенко, Э. Е. Нифантьев, С. М. Вольфович, Изв. АН СССР, сер. хим., 9, 2060 (1975).

219. В. С. Благовещенский, О. П. Яковлева, А. А. Борисенко, Н. В. Зык, Т. С. Киселева, С. И. Вольфович, ДАН СССР, 230, 825 (1976).
220. М. В. Прокурнина, А. Л. Чехун, И. Ф. Луценко, Ж. общ. химии, 44, 2117 (1974).
221. I. F. Lutsenko, M. V. Proskurnina, A. L. Chechun, Phosphorus, 4, 172 (1974).
222. R. Pummerer, Chem. Ber., 42, 2282 (1902).
223. O. J. Scherer, W. M. Ianssen, J. Organometal. Chem., 20, 111 (1969).
224. B. Л. Фосс, Ю. А. Вейц, В. А. Солоденко, И. Ф. Луценко, Ж. общ. химии, 46, 1651 (1976).
225. V. L. Foss, VU. A. Veits, N. V. Lukashev, I. F. Lutsenko, J. Organomet. Chem., 121, C27 (1976).
226. R. W. Rudolph, R. A. Newmark, J. Am. Chem. Soc., 92, 1195 (1970).
227. Ю. А. Вейц, А. А. Борисенко, В. Л. Фосс, И. Ф. Луценко, Ж. общ. химии, 43, 440 (1973).
228. В. Л. Фосс, Ю. А. Вейц, С. А. Лермонтов, И. Ф. Луценко, Там же в печати.
229. В. Л. Фосс, В. В. Кудинова, Ю. А. Вейц, И. Ф. Луценко, Там же, 44, 1210 (1974).
230. В. Л. Фосс, Ю. А. Вейц, Т. Е. Третьякова, И. Ф. Луценко, Там же, 47, 954 (1977).
231. H. Roknecht, W. P. Lehmann, A. Schmidpeter, Phosphorus, 5, 195 (1975).
232. M. Fild, J. Hollenber, O. Clemser, Z. Naturforsch., 22, 248 (1967).
233. M. Baudler, K. Kipker, H.-W. Valpertz, Naturwissenschaft, 5, 612 (1966).
234. R. Appel, R. Milker, Chem. Ber., 108, 1783 (1975).
235. R. Appel, R. Milker, Chem. Ber., 108, 2349 (1975).
236. R. Appel, R. Milker, Z. anorg. allgem. Chem., 417, 161 (1975).
237. T. A. Banford, A. G. MacDiarmid, G. Alan, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 8, 733 (1972).
238. В. Л. Фосс, Т. В. Ковалева, А. В. Кирсанов, Ж. общ. химии, 39, 2184 (1969).
239. Н. Г. Фещенко, Т. К. Горбатенко, Т. В. Ковалева, Там же, 41, 551 (1971).
240. I. F. Lutsenko, Phosph. and Sulfur, 1, 99 (1976).
241. I. F. Lutsenko, M. V. Proskurnina, A. L. Chechun, Phosphorus, 4, 57 (1974).
242. D. Fenske, E. Langer, M. Heymann, J. H. Becher, Chem. Ber., 109, 359 (1976).
243. G. Markl, Angew. Chem., 75, 859 (1963).
244. K. L. Marsi, D. M. Lynch, G. D. Homer, J. Heterocycl. Chem., 9, 331 (1972).
245. J. G. Morse, K. W. Morse, Inorg. Chem., 14, 565 (1975).
246. R. C. Dobble, P. D. Gosling, Chem. Commun., 1975, 585.
247. S. Solan, P. L. Timms, Там же, 1968, 1540.
248. M. S. Wei, J. H. Current, J. Chem. Phys., 52, 1592 (1970).
249. W. Hewerson, I. C. Taylor, J. Chem. Soc., C, 1970, 1990.
250. P. Cooper, R. Rields, R. N. Haszeldine, Там же, C, 1971, 3031.
251. A. Tzschach, S. Baensch, J. Prakt. Chem., 313, 254 (1971).
252. E. R. Falardeau, K. W. Morse, J. G. Morse, Inorg. Chem., 13, 2333 (1974).
253. W. K. Glaville, K. W. Morse, G. Joseph, J. Fluorine Chem., 7, 153 (1976).
254. J. K. Burdett, L. Hodges, V. Dunrig, J. Phys. Chem., 95, 8469 (1973).
255. М. В. Прокурнина, А. Л. Чехун, И. Ф. Луценко, Ж. общей химии, 45, 568 (1975).
256. R. S. Davidson, R. A. Sheldon, S. Trippet, J. Chem. Soc., G, 1968, 1700.
257. B. W. Fullam, S. P. Mishra, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc, Dalton Trans., 1974, 2145.
258. Г. Б. Постникова, И. Ф. Луценко, Ж. общ. химии, 12, 4029 (1969).
259. U. Schmidt, I. Boie, C. Osterroht, R. Schroer, H. F. Grutzmacher, Chem. Ber., 101, 1381 (1968).
260. A. H. Cowley, D. S. Dierdorf, J. Am. Chem. Soc., 91, 6609 (1969).
261. Г. М. Боголюбов, Н. Н. Гришин, А. А. Петров, Ж. общ. химии, 41, 811 (1971).
262. Г. М. Боголюбов, Н. Н. Гришин, А. А. Петров, Там же, 39, 1808 (1969).
263. Г. М. Боголюбов, Ю. Н. Шлык, Там же, 39, 1759 (1969).
264. T. C. Wallace, R. West, A. H. Cowley, Inorg. Chem., 13, 182 (1974).
265. E. G. Finer, R. K. Harris, Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, v. 6, Pergamon Press, N. Y., 1972, chapter 2.
266. G. E. G. Finer, R. K. Harris, Mol. Phys., 13, 65 (1967).
267. A. H. Cowley, J. R. Schweiger, Chem. Commun., 1970, 1471.
268. Пат. США 3932318 (1976); C. A., 84, P140281 (1976).
269. C. D. Mickey, P. H. Javora, R. A. Zingaro, J. Carbohydr., Nucleosides, Nucleotides, 1, 291 (1974).