

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.

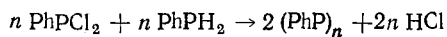
Библиография — 269 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

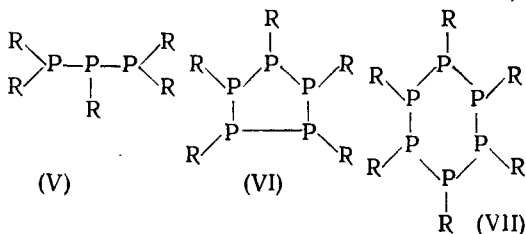
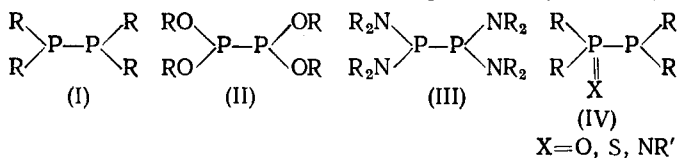
I. Введение . . . . .	1648
II. Строение органических ди- и полифосфинов . . . . .	1649
III. Методы синтеза . . . . .	1654
IV. Реакционная способность соединений с Р—Р-связями . . . . .	1661

## I. ВВЕДЕНИЕ

Исследования органических соединений с Р—Р-связями ведутся с 1877 г., когда впервые Кохлер и Михаэлис получили так называемый фосфобензол<sup>1</sup>



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), тетраалкокси(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, диэтаннами и др.<sup>2</sup>; однако он не отражает валентного состояния атомов фосфора.

Органическим дифосфинам посвящен обзор<sup>3</sup>, 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 обзора<sup>3</sup> или не вошедшие в этот обзор.

## II. СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ДИ- И ПОЛИФОСФИНОВ

Длина Р—Р-связи в органических ди- и полифосфинах равна ~2,22 Å<sup>4</sup>; эта величина достаточно постоянна и не отклоняется существенным образом от значения 2,24 Å, предсказанного Полингом<sup>5</sup>, что го-

ТАБЛИЦА 1

Длина связи Р—Р

Соединение	Длина связей Р—Р, Å	Ссылки	Соединение	Длина связей Р—Р, Å	Ссылки
H <sub>2</sub> P—PH <sub>2</sub>	2,218±0,004	6	Me <sub>2</sub> P—PMe <sub>2</sub> ·2Fe(CO) <sub>4</sub>	2,231±0,007	19
D <sub>2</sub> P—PDH	2,219±0,0004	15	Ph <sub>2</sub> P—PPh <sub>2</sub> ·2Ni(CO) <sub>3</sub>	2,277±0,004	20
D <sub>2</sub> P—PF <sub>2</sub>	2,218±0,038	6	Et <sub>3</sub> P(S)—P(S)Et <sub>2</sub>	2,220±0,01	21
I <sub>2</sub> P—PI <sub>2</sub>	2,21±0,06	16	(PhP) <sub>5</sub>	2,217±0,006	22,23
F <sub>2</sub> P—PF <sub>2</sub>	2,281±0,03	14,11	(PhP) <sub>6</sub>	2,233±0,005	24,25
Me <sub>3</sub> P—PMe <sub>2</sub>	2,192±0,18	17	(PCF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	2,213±0,005	26
(F <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> P—P(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,182±0,016	6	(PCF <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	2,223±0,007	27
Me <sub>2</sub> P—PMe <sub>2</sub> ·2BH <sub>3</sub>	2,204±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 тетра-

ТАБЛИЦА 2

Энергия Р—Р-связи

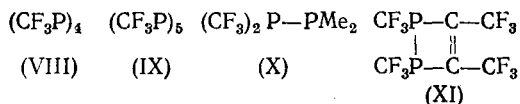
Соединение	Энергия Р—Р-связи, ккал/моль	Метод определения	Ссылки
H <sub>2</sub> P—PH <sub>2</sub>	46,8	термохимически	34
P <sub>4</sub>	51,3	расчет	35
P <sub>4</sub>	51,3	термохимически	5
P <sub>4</sub>	44	спектроскопически	36
Ph <sub>2</sub> P—PPh <sub>2</sub>	50	термохимически	37

(см. табл. 1). Длина Р—Р-связи в дифосфинах не является простой функцией электроотрицательности групп, и из величин длин связей не удастся получить каких-либо доказательств существования p<sub>π</sub>—d<sub>π</sub>-сопряжения. Даже для дифтордифосфина, где должна ожидать наибольшая делокализация, ни длина связи, ни конформация молекул (см. ниже) не позволяют сделать вывод о существовании p<sub>π</sub>—d<sub>π</sub>-сопряжения<sup>7</sup>. Теория Нахолма—Гилеспи и полуэмпирические расчеты хорошо предсказывают величины длин связей и углов для органических фосфинов<sup>8–10</sup>, но не имеют никакой предсказательной силы в случае органических дифосфинов<sup>12,13</sup>. Напротив, расчеты *ab initio* дают величины длин Р—Р-связей, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными<sup>12,13</sup>.

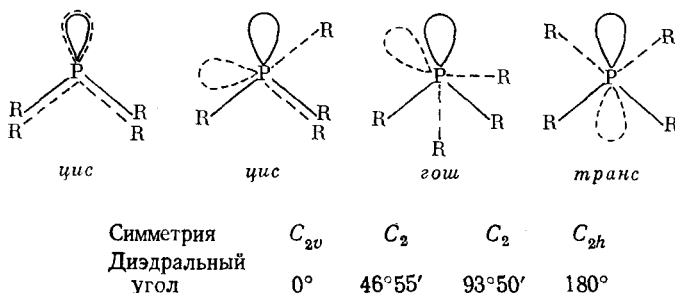
Длины связей С—Н, С—Р и величины диэдральных углов С—Р—С и С—Н—Р в  $\text{Me}_n\text{P}_2$  близки к значениям для  $\text{Me}_n\text{PH}_{4-n}$  ( $n=1-3$ )<sup>3</sup>.

Значения энергии диссоциации Р—Р-связей в дифосфинах, измеренные методом масс-спектрометрии, составляют: для  $\text{P}_2\text{H}_4$ —61<sup>28</sup> и 74<sup>29</sup> ккал/моль, для  $\text{P}_2\text{Cl}_4$ —62 ккал/моль<sup>30</sup>, для  $\text{P}_2\text{I}_4$ —71<sup>28</sup>, для  $\text{Et}_2\text{P}_2$ —86 ккал/моль<sup>32</sup>; однако эти данные несут большие систематические ошибки<sup>28</sup>. 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—С-связей (65—71 ккал/моль)<sup>5, 38, 39</sup>, но выше энергии N—N-связи (например, для  $\text{N}_2\text{F}_4$  она равна  $20,4 \pm 1,3$  ккал/моль<sup>33</sup>).

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  $\text{P}_2\text{H}_4$  также указывает на отсутствие  $p_\pi—d_\pi$ -связывания<sup>40</sup>. По данным фотоэлектронной спектроскопии для ди- и полифосфинов (VIII)—(XI)  $p_\pi—d_\pi$ -связывание весьма незначительно<sup>41</sup>.



Для молекул общей формулы  $\text{X}_2\text{Y}_4^*$ , 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— $\text{C}_{2v}$  (цис),  $\text{C}_{2h}$  (транс)<sup>42</sup>.



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  $\text{Me}_4\text{P}_2$  и  $\text{Cl}_4\text{P}_2$  содержание *транс*-конформера равно соответственно 40 и 95%<sup>43-45</sup>. 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  $\text{F}_4\text{P}_2$  (электроотрицательность  $\text{CF}_3$ -группы и атома фтора — 3,2 и 4 соответственно); для  $(\text{CF}_3)_4\text{P}_2$  содержание *гош*-формы значительно больше<sup>46</sup>. В этом случае стерические препятствия также, по-

ТАБЛИЦА 3

## Длины Р—Р-связей в неорганических и органических дифосфинах

Соединение	Конформационный состав	Метод определения	Ссылки
$\text{H}_2\text{P}-\text{PH}_2$	<i>гош</i> (в растворе)	КР	6,15,47
$\text{H}_2\text{P}-\text{PH}_2$	<i>транс</i> (в растворе)	КР	48
$\text{H}_2\text{P}-\text{PH}_2$	<i>гош</i> (газ)	КР	49
$\text{H}_2\text{P}-\text{PH}_2$	<i>транс</i> (тврд.)	ИК и КР	50
$\text{H}_2\text{P}-\text{PH}_2$	<i>гош</i> > <i>цис</i> > <i>транс</i>	метод ССП и РМХ	10
$\text{H}_2\text{P}-\text{PH}_2$	<i>гош</i> ( <i>транс</i> 10%)	ФЭС *	51
$\text{H}_2\text{P}-\text{PH}_2$	<i>гош</i> > <i>транс</i> > <i>цис</i>	расчет <i>ab initio</i>	52
$\text{H}_2\text{P}-\text{PH}_2$	<i>гош</i>	расчет <i>ab initio</i>	13,40
$\text{Me}_2\text{P}-\text{PMe}_2$	<i>гош</i> (60%), <i>транс</i> (40%) (жидк., газ)	ИК и КР	43,44
$\text{Me}_2\text{P}-\text{PMe}_2$	<i>транс</i> , <i>гош</i>	ФЭС	54
$\text{Me}_2\text{P}-\text{PMe}_2$	<i>гош</i>	ФЭС	53
$\text{Et}_2\text{P}-\text{PEt}_2$	<i>транс</i> (тврд.)	ИК и КР	43
$\text{Et}_2\text{P}-\text{PEt}_2$	<i>транс</i>	ЯМР ( $^1\text{H}$ )	55
$\text{Me}(\text{Et})\text{P}-\text{P}(\text{Et})\text{Me}$	<i>гош</i> (жидк.)	ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ); ЯМР ( $^1\text{H}$ )	56
$\text{Me}(\text{изо-Pr})\text{P}-\text{P}(\text{изо-Pr})\text{Me}$	<i>гош</i> (жидк.)	ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ); ЯМР ( $^1\text{H}$ )	56
$\text{Me}(\text{трет-Bu})\text{P}-\text{P}(\text{трет-Bu})\text{Me}$	<i>гош</i> (жидк.)	ЯМР ( $^1\text{H}$ ); ЯМР ( $^{31}\text{P}$ )	57
$\text{Me}_2\text{P}-\text{P}(\text{трет-Bu})_2$	<i>гош</i> (жидк.)	ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ); ЯМР ( $^1\text{H}$ )	56
$(\text{изо-Pr})_2\text{P}-\text{P}(\text{Пр-изо})_2$	<i>гош</i> (жидк.)	ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ); ЯМР ( $^1\text{H}$ )	56
$(\text{трет-Bu})_2\text{P}-\text{P}(\text{Bu-трет})_2$	<i>гош</i> ( <i>транс</i> 5%) (жидк.)	ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ); ЯМР ( $^1\text{H}$ )	58,59
$\text{Cl}_2\text{P}-\text{PCl}_2$	<i>транс</i> (95%) (жидк., тврд.)	ИК и КР	45
$\text{Cl}_2\text{P}-\text{PCl}_2$	<i>транс</i> (95%)	расчет ППДП и <i>ab initio</i>	15
$\text{Cl}_2\text{P}-\text{PCl}_2$	<i>транс</i> (жидк.)	расчет по методу <sup>60</sup>	61
$\text{Cl}_2\text{P}-\text{PCl}_2$	<i>транс</i> ( <i>гош</i> < 10%) (газ)	газовая электронография	62
$\text{Cl}_2\text{P}-\text{PCl}_2$	<i>транс</i> > <i>гош</i> > <i>цис</i>	расчет <i>ab initio</i>	13
$\text{Cl}_2\text{P}-\text{PCl}_2$	<i>гош</i> > <i>цис</i> > <i>транс</i>	метод ССП	10
$\text{Cl}_2\text{P}-\text{PCl}_2$	<i>транс</i> (жидк.)	ИК и КР	63,64
$\text{Cl}_2\text{P}-\text{PCl}_2$	<i>транс</i> 90%, <i>гош</i> 10%	ФЭС	65
$\text{Cl}_2\text{P}-\text{PCl}_2$	<i>транс</i> (в растворе, тврд.)	КР	16,66
$\text{Cl}_2\text{P}-\text{PCl}_2$	<i>гош</i> (в растворе)	ИК	67,68
$\text{Cl}_2\text{P}-\text{PCl}_2$	<i>транс</i> (в растворе)	расчет по методу <sup>60</sup>	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  $\text{F}_4\text{P}_2$  (2,28 Å). Если с этой точки зрения сравнивать  $(\text{CF}_3)_4\text{P}_2$  и  $\text{Me}_4\text{P}_2$ , 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  $\text{Me}_4\text{P}_2$  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)<sup>69, 70</sup>. В твердой фазе исследованные дифосфины находятся в *транс*-конформации, что может быть следствием упаковки в кристалле<sup>69</sup>.

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<sup>71–75</sup> и лишь для тетрафторгидразина найдено 50%-ное содержание *транс*-конформера в газе и жидкости<sup>76–78</sup>.

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

ТАБЛИЦА 4

Величины барьеров вращения вокруг Р—Р-связи, ккал/моль<sup>13, 15, 63, 64</sup>

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

спектроскопии). На основании данных фотоэлектронных спектров дифосфины Me<sub>4</sub>P<sub>2</sub> и (CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P<sub>2</sub> рассматривались как смесь *гош*- и *транс*-конформеров<sup>54</sup>, однако в<sup>53</sup> данные ФЭС для Me<sub>4</sub>P<sub>2</sub> трактуются как подтверждение существования последнего исключительно в виде *гош*-конформера.

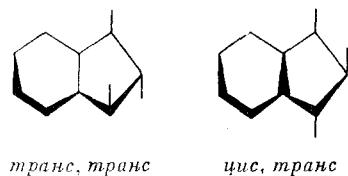
Величины барьеров вращения вокруг Р—Р-связи (расчетные данные) приведены в табл. 4; экспериментальные данные в литературе отсутствуют. Барьер вращения в дифосфине по данным расчета *ab initio* методом МО ЛКАО ССП составляет 3,3 ккал/моль<sup>79</sup>, в то время как для гидразина эта величина составляет 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 P—P по сравнению со связью N—N, а также с большей диффузностью орбиталей атома фосфора по сравнению с орбиталями атома азота<sup>80</sup>.

Если в органическом дифосфине R<sup>1</sup>(R<sup>2</sup>)P—P(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>) (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<sup>81, 82</sup>. 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 (R<sup>1</sup>=Me, R<sup>2</sup>=Et) примерно одинаково. При R<sup>1</sup>=Me, R<sup>2</sup>=трет-Бу мезо-форма отсутствует, и (XII) существует в виде рацемата. Действительно, в двух возможных *гош*-ромерах объемные R<sup>2</sup>-группы в мезо-форме сближены, и их *гош*-стерическое взаимодействие невыгодно. При 130—150° по данным спектров ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P между двумя диастереомерами наступает быстрое (во временной шкале ЯМР) равновесие<sup>83—85</sup>.

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)<sup>22, 25, 86—88</sup>. Как правило, стандартные методы синтеза приводят к смеси с преимущественным образованием пентамера, однако если реакции между фенилди-хлорфосфином и фенилфос-

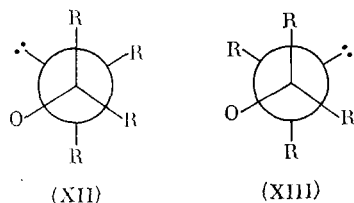
фином проводить в ТГФ, то получается преимущественно гексамер. При кристаллизации из ацетонитрила можно выделить чистый пентамер, молекула которого имеет структуру плоского кольца, фенильные группы лежат в плоскости кольца и отклонения от симметрии  $D_{5d}$  крайне незначительны<sup>22</sup>. Гексамер полиморфен и существует в четырех модификациях — моноклинной, ромбической, триклинной и тригональной. Для триклинной формы реализуется конформация кресла с экваториальным расположением фенильных колец<sup>24, 88</sup>. 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<sup>23, 89</sup> — возможно, с промежуточным образованием фосфорного аналога карбена —  $RP$ :<sup>89</sup>. В твердой фазе быстрого взаимного превращения не происходит: так, за два с половиной года гексамер фосфобензола только наполовину превратился в пентамер<sup>90</sup>. 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<sup>91–93</sup>; пропил- и циклогексилфосфор в растворе и в твердом состоянии являются тетрамерами с *транс*-расположением неподеленных пар<sup>94, 95</sup>. Для перфторфосфобензола найдена лишь пентамерная форма<sup>96</sup>.

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*-изомера<sup>25</sup>:



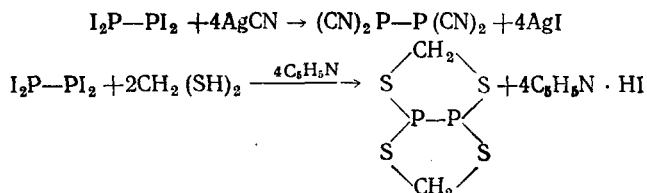
В растворах, по данным ЯМР-спектроскопии<sup>25</sup>, фосфаиндан является *цис, транс*-изомером, что хорошо согласуется с его реакционной способностью как лиганда в реакции с карбонилами железа<sup>97</sup>. 1,2,3,4-Тетрафенилцикло-5-карбо-1,2,3,4-тетрафосфин<sup>98</sup> находится в стабильной конформации 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  $+30^\circ$ )<sup>99</sup>



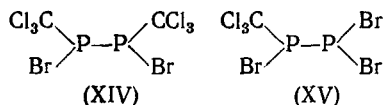
## III. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

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 тетраиоддифосфин<sup>100</sup>. Однако многочисленные попытки его использования (в реакциях со спиртами, аминами, алкилгалогенидами, металлоорганическими соединениями) приводят, как правило, к продуктам с одним атомом фосфора в молекуле<sup>101–104</sup>. Как исключение, следует отметить следующие превращения, протекающие с крайне низкими выходами<sup>100, 101</sup>:

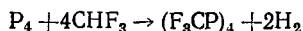


Кирсанов с сотр.<sup>105–109</sup>, изучая реакции алкилирования двухиодистого фосфора, разработали удобный метод синтеза симметричных диарилдиоддифосфинов.

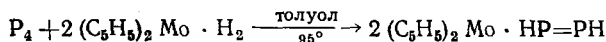
Двухлористый фосфор ( $\text{PCl}_2$ )<sub>2</sub> практически не использовался в синтезах, так как он труднодоступен<sup>110</sup>. Немногочисленные примеры использования элементарного фосфора, содержащего готовые Р—Р-связи: так, при УФ-облучении раствора элементарного фосфора в трихлорбромметане с хорошими выходами образуются (XIV) и (XV)<sup>110</sup>:



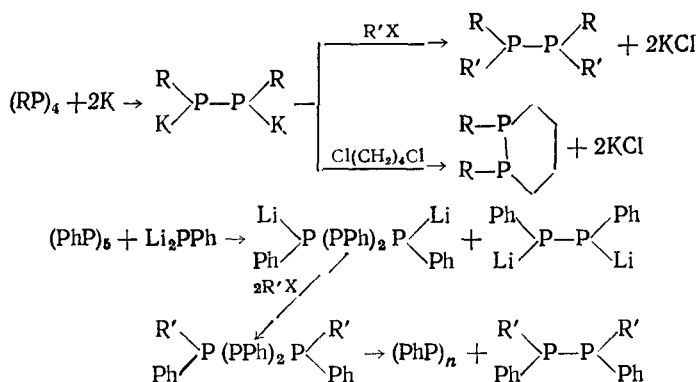
Реакции, протекающие в газовой фазе, безусловно не являются препаративными; однако следует упомянуть следующее интересное превращение<sup>111</sup>:



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

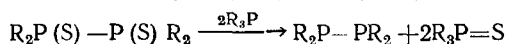
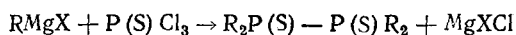


Красный фосфор гладко реагирует с натрием в жидком аммиаке с образованием дифосфидов, которые затем алкилируются алкилгалогенидами в тетраалкилдифосфины<sup>113, 114</sup>. Необходимость работать в жидком аммиаке и сравнительно низкие выходы (не выше 25%), связанные с расщеплением  $\text{Alk}_4\text{P}_2$  до фосфида 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<sup>115–121</sup>:



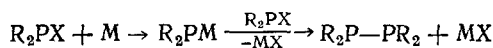
Этот метод дает возможность получить широкий круг симметричных и несимметричных органических дифосфинов, а также новые соединения со связью Р—Р в цикле, с выходом 70—90%.

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<sup>122—125</sup>:

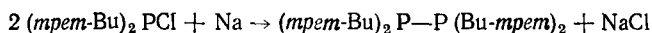
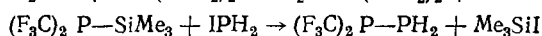
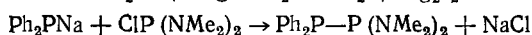
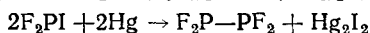
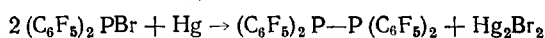


Дитиоокиси тетраалкилдифосфинов образуются с выходами более 60% и восстанавливаются металлами, а также триалкилфосфинами и -фосфитами до тетраалкилдифосфинов<sup>81, 82, 126</sup>.

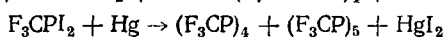
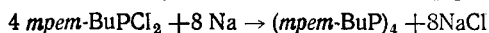
Многочисленные примеры синтеза органических дифосфинов из галогенфосфинов при действии различных металлов или фосфидов металлов по общей схеме:



описаны в обзоре Коули<sup>3</sup>; здесь мы ограничимся новыми примерами этого распространенного метода<sup>63, 127—129, 131—135</sup>:

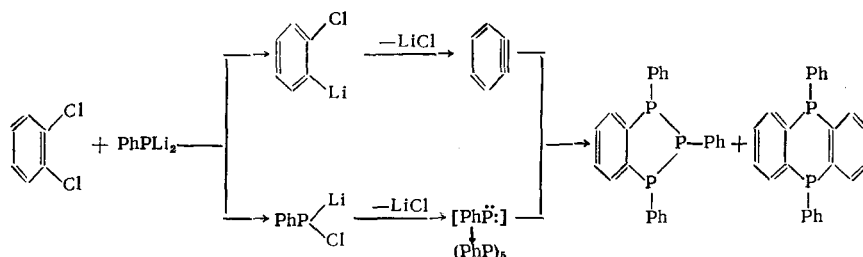


Принцип конденсации оказался удобным и для синтеза циклополифосфинов при использовании в реакции алкилди-хлорфосфинов<sup>91, 134</sup>.

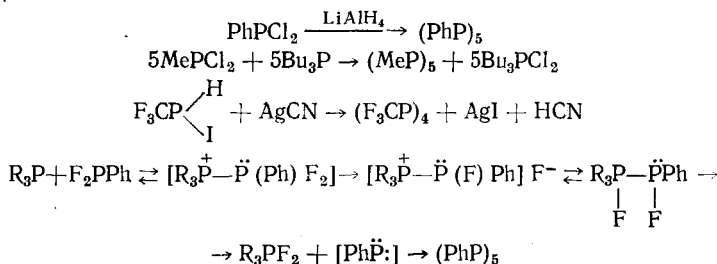


Можно предполагать, что в этих и других аналогичных случаях превращение протекает через фосфиниден  $\text{RP}\dot{\text{P}}$ : — фосфорный аналог карбена, который в синглетной конфигурации обладает двумя неподеленными парами электронов и вакантными 3d- и 4d-орбиталями. Образование фосфинидена возможно и в следующем случае<sup>117</sup>:

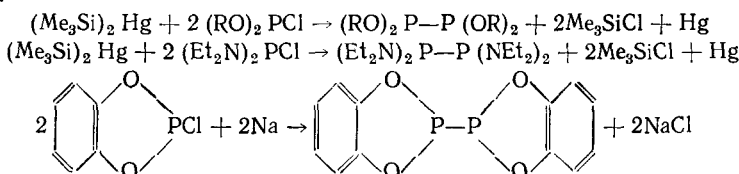




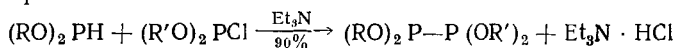
Генерирование фосфинидена можно, по-видимому, предполагать и в таких реакциях<sup>134-137</sup>:



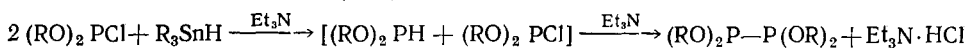
Эфиры и амиды гиподифосфористой кислоты получены из хлорфосфитов при использовании натрия и калия, а также производных ртути<sup>138-141</sup>:



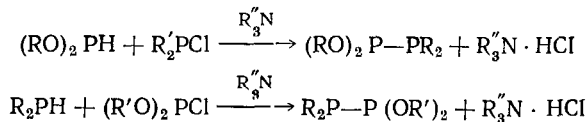
Как будет показано ниже, реакционная способность органических дифосфинов существенным образом зависит от заместителей у атома фосфора. Поэтому особый интерес представляет синтез тетраалкоксидифосфинов, на которые могут быть распространены все многочисленные превращения, известные в химии триалкилфосфитов.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



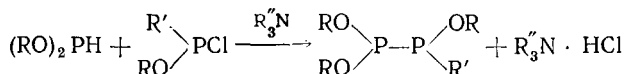
Получение симметричных  $(\text{RO})_4\text{P}_2$  (с выходом до 50%) может проводиться без выделения  $(\text{RO})_2\text{PH}$ <sup>146</sup>:



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

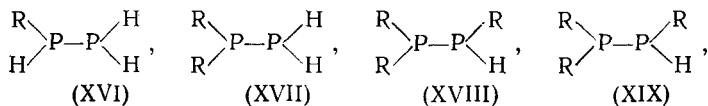


Для данного типа взаимодействия выбор пары реагентов небезразличен: первая из реакций дает выход 70%, а вторая — лишь 45%: диалкилфосфины (особенно пространственно-затрудненные) реагируют значительно медленнее, чем диалкоксифосфины. Описано получение алкилтриалкоксидифосфинов<sup>146</sup>:

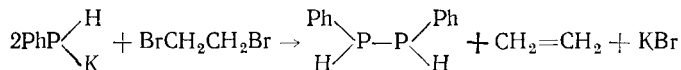


Следует отметить, что несимметричные дифосфины, как правило, трудно доступны (выходы не превышают 40%) из-за процессов диспропорционирования на симметричные соединения.

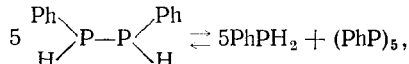
Органические дифосфины (XVII) — (XX) с Р—Н-связями в молекуле



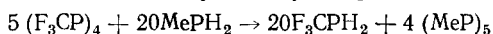
известны лишь на небольшом числе примеров. Из ди-втор-дифосфинов (типа (XIX)) описан 1,2-бис-(трифторметил)дифосфин<sup>129</sup>, который был получен среди других продуктов осторожным гидролизом  $(CF_3P)_4$ . В 1971 г. был предложен, как казалось, общий метод синтеза дифосфинов типа (XIX)<sup>132</sup>:



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

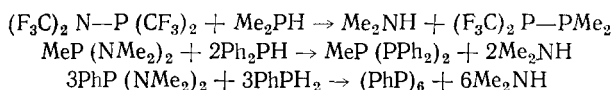


в котором дифосфин типа (XIX) существует в виде диастереомерной смеси мезо- и *d,l*-форм. Энергия перехода между этими формами равна 22—24 ккал/моль, т. е. того же порядка, что и энергия данного перехода для  $R_4P_2$ <sup>82</sup>. Предполагается, что в этом равновесии существует интермедиат  $PhP\cdot$ ; тем более, что существует процесс<sup>147</sup>:

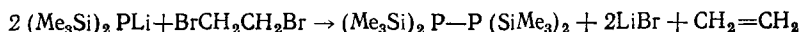
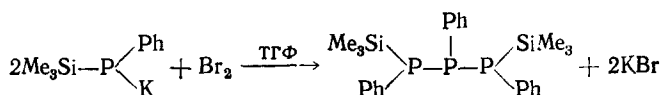


Ди-втор-дифосфин  $(CH_3PH)_2$  выше 225° превращается в смесь  $(CF_3P)_5$  и  $CF_3PH_2$ , однако, в отличие от предыдущего процесса, необратимо<sup>9</sup>. Дифосфин (типа (XVIII)) образуется из смеси дифтордифосфина или  $EtP_2$  и избытка  $PH_3$  при —78°<sup>148</sup>.

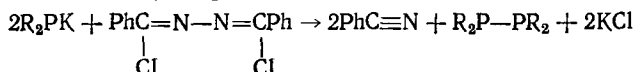
Известно, что Р—Р-связи легко расщепляются аминами, однако реакция может быть сдвинута в противоположную сторону, в случае легкого кипящего диметиламина<sup>23, 149</sup>:



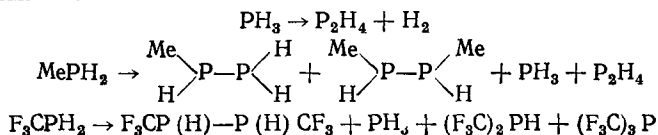
Следует упомянуть и некоторые нетривиальные методы синтеза органических дифосфинов. К ним относится электрохимический метод получения  $Ph_4P_2$ <sup>150</sup>, конденсация  $Ph_2PCl$  с образованием Р—Р-связи при действии карбида кальция<sup>151, 152</sup> и восстановление ди-трет-бутилртути вторичными фосфинами<sup>153</sup>. Ди- и трифосфины со связями Р—Si получены из силилированных фосфидов<sup>154, 155</sup>.



Сходный процесс протекает при действии на фосфиды лития и калия бис-( $\alpha$ -хлорбензилиден) гидразина<sup>156</sup>:



Недавно предложен новый метод синтеза термодинамически нестабильных органических соединений — тихий электрический разряд в условиях низкого давления<sup>15</sup>. В ряду ФОС этот метод впервые был использован для синтеза тетрахлордифосфина<sup>31</sup>, а в последние годы — для синтеза ряда неустойчивых дифосфинов, в частности дифосфинов с Р—Н-связями<sup>158</sup>:



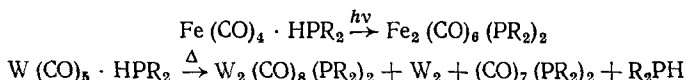
Для метилдифосфина равновесие с циклической формой устанавливается уже при комнатной температуре<sup>159</sup>:



Дифосфины с Р—Н-связями также могут претерпевать далее диспропорционирование в тихом разряде<sup>158</sup>:



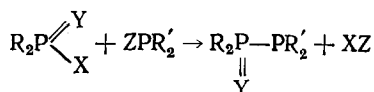
Образование Р—Р-связей происходит при термоллизе или фотолизе комплексов металлов с третичными или вторичными фосфинами<sup>160, 161</sup>



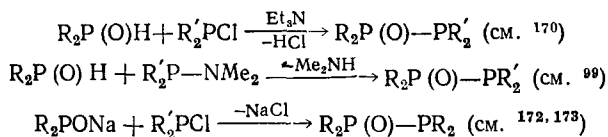
Наличие Р—Р-связи в образующихся комплексах устанавливалось методом рентгеноструктурного анализа. Многие из приведенных выше комплексов не удается синтезировать прямым путем из органических дифосфинов, — бидентатных лигандов — и карбониллов металлов, так как в этих реакциях часто наблюдается разрыв Р—Р-связей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

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 препаративными в случае доступности соответствующих органических дифосфинов.

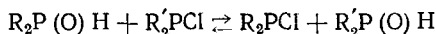
Для синтеза монооксидей (монотиооксидей) дифосфинов предложен набор реакций, которые могут быть описаны общей формальной схемой:



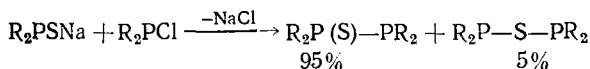
и дают хорошие выходы в следующих конкретных случаях:



Взаимодействие с диалкилфосфонистыми кислотами осложняется обменной реакцией <sup>174</sup>

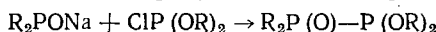


которая может быть подавлена избытком третичного амина. Атака диалкилхлорфосфином двух основных центров амбидентного аниона  $\text{R}_2\text{P}-\text{S}^-$  проходит так же, как и аниона  $\text{R}_2\text{P}-\text{O}^-$  — преимущественно по атому фосфора <sup>174</sup>:

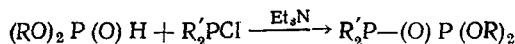


В случае первичных радикалов образуются исключительно монотиоокиси, которые стабильны и не перегруппировываются в тиоангидриды. В случае третичных радикалов не удается зафиксировать соответствующую монотиоокись: в реакции всегда выделяются только тиоангидриды фосфинистых кислот, что является, возможно, 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.

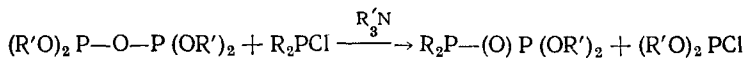
Моноокиси диалкилдиалкоксидифосфинов образуются с практически количественными выходами в результате экзотермической реакции <sup>175</sup>:



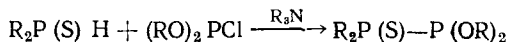
Это превращение позволяет получить 1,1-диалкил-1-оксо-2,2-диалкоксидифосфины; другой изомер моноокиси — 1,1-диалкил-2-оксо-2,2-диалкоксидифосфин — образуется из диалкилхлорфосфинов и диалкилфосфористых кислот:



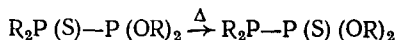
а также из тетраалкилпирофосфитов <sup>175</sup>:



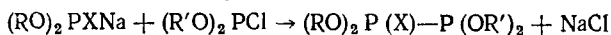
Монотиоокиси также легко доступны <sup>176</sup>:



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

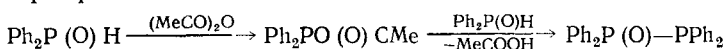


Моноокиси тетраалкоксидифосфинов стабильны в течение нескольких часов, и монотиоокиси тетраалкоксидифосфинов, вполне устойчивые соединения, также образуются по аналогичной схеме <sup>177, 178</sup>:

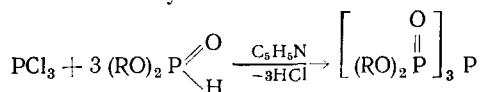


X=S, O

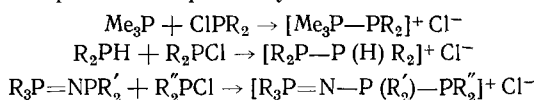
Вариантом приведенных выше превращений можно считать взаимодействие окиси дифенилфосфина со смешанным ангидридом уксусной и дифенилфосфонистой кислот <sup>177</sup>:



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

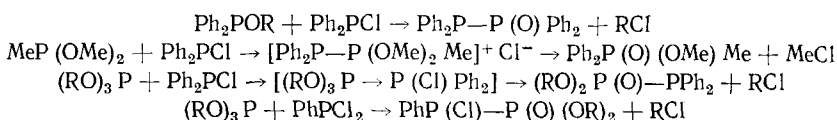


Бифильные свойства соединений с трехкоординированным атомом фосфора предполагают еще один способ образования Р—Р-связи между атомами фосфора с различной координацией. Действительно, высококонуклеофильные мягкие основания (триалкилфосфины, диалкилфосфины или аминфосфины) с электрофильными мягкими кислотами (диалкилхлорфосфинами) образуют кристаллические аддукты, в которых по данным ЯМР-спектроскопии реализуется Р—Р-связь <sup>138, 179-182</sup>:

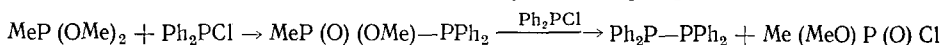


Реакция заметно обратима в растворе хлористого метилена и не реализуется для слабонуклеофильных третичных фосфинов, например для  $\text{MePh}_2\text{P}$ . Однако последний с более электрофильным хлорангидридом  $\text{PCl}_3$  образует соответствующий аддукт при 20°. Аддукты обычно устойчивы до комнатных температур. При использовании двух молей диалкилхлорфосфинов третичный фосфин выполняет роль «конденсирующего» реагента и с хорошими выходами образуются тетраалкилдифосфины <sup>138, 179, 183</sup>.

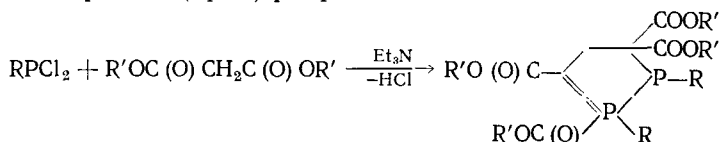
Если вместо третичных фосфинов использовать эфиры фосфонистых, фосфинистых и фосфористых кислот, то в системе возможно протекание перегруппировки Арбузова через интермедиаты описанного выше типа, которые, по-видимому, имеют строение квазифосфониевых соединений с Р—Р-связями <sup>184-186</sup>:



Добавление второго *g-эква* хлорфосфина приводит к разрыву Р—Р-связи в полученной моноокиси; таким образом, при соотношении реагентов 1 : 2 можно с хорошими выходами получить дифосфины <sup>184</sup>:

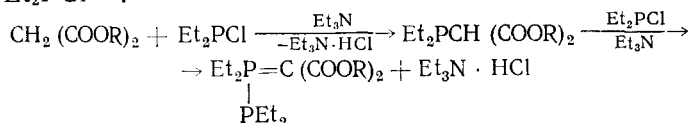


Новый тип илидов с Р—Р-связью между трех- и четырехкоординированными атомами фосфора получен из малонового эфира и разнообразных дихлоралкил(арил)фосфинов <sup>187</sup>:



Такие же фосфораны, но линейного строения, образуются из малоновых

эфиров и  $\text{Et}_2\text{PCl}$  <sup>188</sup>:

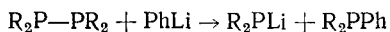


Методы синтеза ФОС с Р—Р-связями тесно переплетаются с некоторыми реакциями органических дифосфинов, приводящими к новым ФОС также с Р—Р-связями. Поэтому часть данных по синтезу можно найти в следующем разделе настоящего обзора.

#### IV. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ С Р—Р-СВЯЗЯМИ

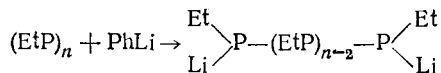
В химии фосфора широко используются представления о бифильном характере ФОС с трехкоординированным атомом фосфора. Эти представления могут быть распространены на органические дифосфины, которые обладают высокой реакционной способностью по отношению как к нуклеофильным, так и к электрофильным реагентам; при этом Р—Р-связь оказывается наиболее «уязвимой». 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 <sup>115, 189, 190</sup>, 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  $\text{Ph}_2\text{P}^-$  по сравнению с  $\text{R}_2\text{P}^-$ . Типичные нуклеофильные реагенты — литийорганические соединения — также разрывают Р—Р-связи <sup>118, 191</sup>:



причем реакционная способность органических дифосфинов в этом взаимодействии (например, по отношению к  $\text{PhLi}$ ) соответствует представлениям о механизме бимолекулярного нуклеофильного замещения у атома фосфора. Так, реакционная способность убывает в ряду  $\text{Ph} > \text{Me} > \text{Et} > n\text{-Pr} > n\text{-Bu}$ . В результате реакции образуется новый анион  $\text{R}_2\text{P}^-$ , 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- $\text{C}_6\text{H}_{11}$  реакция вообще не идет.

Циклополифосфины также претерпевают расщепление под действием литийорганических соединений <sup>118, 192, 193</sup>. Реакция многостадийная; первоначально образуется продукт с разрывом одной Р—Р-связи:

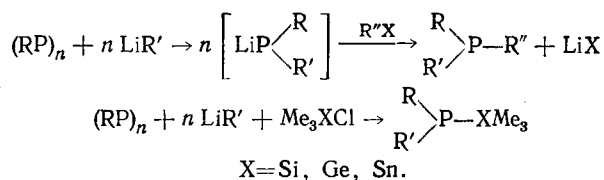


Далее продукт быстро реагирует с фениллитием с образованием вторичных продуктов расщепления —  $\text{EtP}(\text{Li})(\text{PEt})_2\text{P}(\text{Li})\text{Et}$  и  $\text{Et}_4\text{P}_2$ . Конечными продуктами являются ди- и моноалкилфосфиды лития и этил-дифенилфосфин.

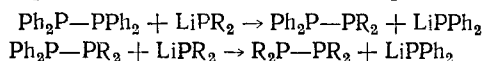
Детальное исследование взаимодействия  $\text{Ph}_4\text{P}_2$  с фениллитием <sup>192, 193</sup> позволило установить следующий ряд электрофильности по отношению

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

Реакции расщепления P—P-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 P—Ge, P—Si и P—Sn<sup>194</sup>:



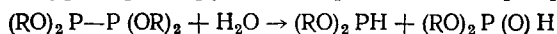
Взаимодействие органических дифосфинов с фосфидами щелочных металлов, нуклеофильность которых понижена по сравнению с нуклеофильностью литийорганических соединений, протекает медленнее<sup>193</sup>



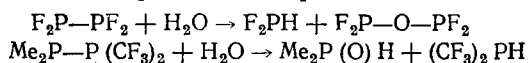
и может быть остановлено на первой стадии. Во второй стадии атака аниона  $\text{R}_2\text{P}^-$  направлена на наиболее нуклеофильный центр в молекуле, что, по-видимому, связано с выгодностью образования аниона  $\text{Ph}_2\text{P}^-$ .

Циклические полифосфины расщепляются лишь более реакционноспособными  $\text{Li}_2\text{PPh}$ ; в реакции с монолитиевыми фосфидами выход не превышает 2—3%<sup>189-193</sup>.

Характер заместителей у атома фосфора резко меняет реакционную способность органических дифосфинов по отношению к нуклеофильным реагентам: электроноакцепторные заместители способствуют расщеплению P—P-связи. Так, вода вообще не взаимодействует с тетраалкилдифосфинами<sup>3</sup>, но бурно реагирует с тетраалкоксидифосфинами<sup>190</sup>:



На холоду ее действие приводит к количественному разрыву P—P-связи в дифосфинах с электроноакцепторными заместителями<sup>3, 63, 179</sup>:



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

Сравнительно немного данных по алкоголизу органических дифосфинов. 1,2-Дибром-1,2-(трихлорметил)дифосфин уже при низких температурах реагирует с этиловым спиртом с образованием диэтилтрихлорметилфосфонита<sup>129</sup>. Тетраалкоксидифосфины экзотермически количественно расщепляются этиловым спиртом<sup>130</sup>.

Циклополифосфины, как и тетраалкилдифосфины, устойчивы к нейтральному гидролизу, однако легко расщепляются водным раствором

$$\begin{aligned} (\text{F}_3\text{CP})_5 + \text{H}_2\text{O} &\rightarrow \text{H}(\text{CF}_3)_3\text{P}-\text{P}(\text{CF}_3)_3\text{H} + \text{F}_3\text{C}(\text{H})\text{P}-\text{P}(\text{CF}_3)_3\text{P}(\text{H})\text{CF}_3 + \\ &\quad + \text{H}(\text{F}_3\text{C})\text{P}(\text{PCF}_3)_2-\text{P}(\text{H})\text{CF}_3 \\ (\text{F}_3\text{CP})_4 + \text{MeOH} &\rightarrow \text{F}_3\text{C}(\text{H})\text{P}-\text{P}(\text{CF}_3)_3\text{OMe} + \text{F}_3\text{C}(\text{H})\text{P}-\text{P}(\text{H})\text{CF}_3 + \\ &\quad + (\text{F}_3\text{C})_2\text{POMe} + \text{H}(\text{F}_3\text{C})\text{P}-\underset{\text{CF}_3}{\text{P}}-\text{P}(\text{CF}_3)_3\text{H} \end{aligned}$$
$$R_2P-PR_2 + NH_2Cl \rightarrow R_2PCl + R_2PNH_2$$
$$\text{PhP (I)}-\text{P (I) Ph} + 3\text{HN (CH}_2)_5 \rightarrow (\text{PhP})_n + \text{PhP [N (CH}_2)_5]_2 + 2 (\text{CH}_2)_5 \text{NH}_2\text{I}$$
$$(u3o\text{-Pr})_2\text{P}-\text{P}(\text{OBu})_2 + \text{PhNHEt} \rightarrow (u3o\text{-Pr})_2\text{NH} + (\text{BuO})_2\text{PN}(\text{Et})\text{Ph}$$
$$\text{EtPNMe}_2 + \text{R}_2\text{PH} \rightarrow \text{Et}_2\text{P}-\text{PR}_2 + \text{Me}_2\text{NH}$$
$$\begin{aligned} & (u3o\text{-Pr})_2\text{P-P(Obu)}_2 + \text{Ph}_2\text{PH} \rightarrow (u3o\text{-Pr})_2\text{P-PPh}_2 + \\ & + (\text{BuO})_2\text{PH} + \text{Ph}_2\text{P-P(Obu)}_2 + (u3o\text{-Pr})_2\text{PH} \\ & \quad \quad \quad | \xrightarrow{\text{Ph}_2\text{PH}} \text{Ph}_2\text{P-PPh}_2 + (\text{BuO})_2\text{PH} \end{aligned}$$
$$(\text{CF}_3)_2\text{P}-\text{P}(\text{CF}_3)_2 + \text{Me}_2\text{XH} \rightarrow (\text{CF}_3)_2\text{P}-\text{XMe}_2 + (\text{CF}_3)_2\text{PH}$$

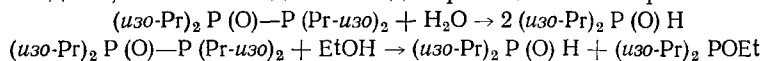
X = P, As

Связь Р—Р в циклическом аналоге  $(\text{CF}_3)_4\text{P}_4$ , как было описано выше,



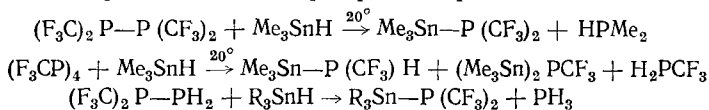
разрывается количественно под действием первичных фосфинов уже при комнатной температуре<sup>147, 203</sup>.

Монокислородные органические дифосфины гораздо более устойчивы к действию нуклеофильных реагентов, чем сами дифосфины. Так, монокислород тетраизопропилдифосфина гидролизуетсся водой при 20° только в течение недели; так же медленно идет реакция со спиртом<sup>174</sup>:

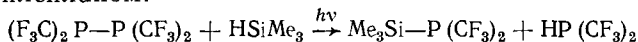


С диэтиламиноом монокислород не реагируют даже при нагревании.

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°<sup>204</sup>:



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:

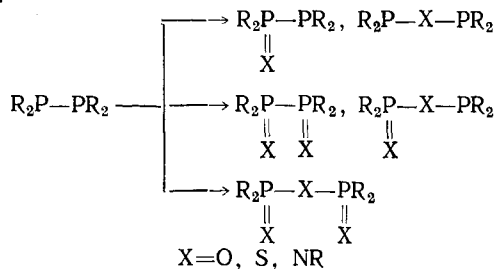


Протонные кислоты НХ в водных средах легко расщепляют P—P-связь<sup>205, 206</sup>. При наличии электроноакцепторных заместителей при фосфоре активность соединений в реакциях с протонными кислотами значительно понижается. Так,  $\text{Ph}_4\text{P}_2$  реагирует с соляной кислотой более энергично, чем несимметричный диметил — ди(трифторметил)дифосфин; безводные протонные кислоты не реагируют с  $(\text{CF}_3)_4\text{P}_2$ , а с  $(\text{CF}_3\text{P})_n$  ( $n=4; 5$ ) реагируют только при длительном нагревании (в случае серной кислоты — до 100°)<sup>207</sup>. Карбоновые кислоты расщепляют P—P-связи в  $\text{Ph}_4\text{P}_2$  в очень жестких условиях (150°—200°), и процесс осложняется рядом побочных превращений<sup>208</sup>. Свойство P—P-связи расщепляться под действием кислот используется при очистке фосфинов от примесей дифосфинов<sup>209</sup>.

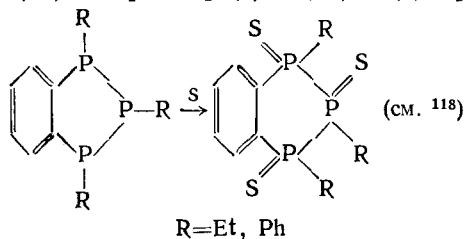
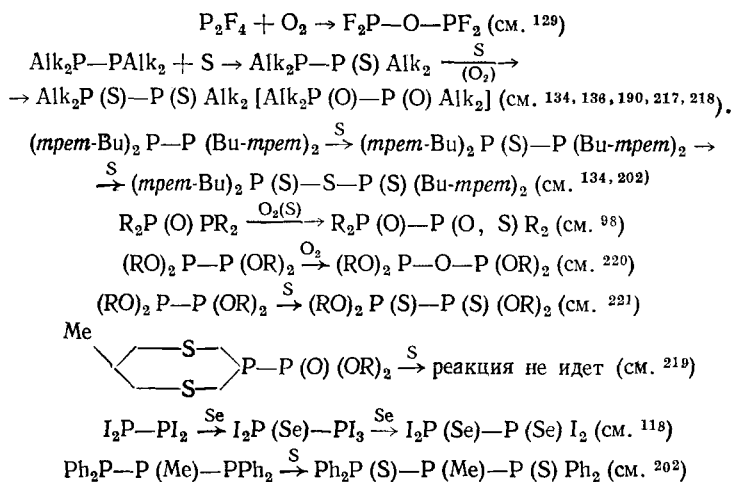
Восстановление ароматических дифосфинов на угольном или ртутном электродах протекает с разрывом P—P-связи<sup>210, 211</sup>. Также с разрывом P—P-связи проходит их восстановление при действии  $\text{LiAlH}_4$ <sup>212</sup>.

Являясь типичными нуклеофилами, органические дифосфины, как и третичные фосфины, образуют устойчивые комплексы с кислотами Льюиса<sup>213, 214</sup>. Так,  $\text{Ph}_4\text{P}_2$  образует комплекс с одной молекулой триалкилалюминия. Более нуклеофильный  $\text{Me}_4\text{P}_2$  образует комплекс с двумя молекулами триэтилалюминия<sup>213</sup>. Как и третичные фосфины,  $\text{Et}_4\text{P}_2$  образует устойчивый комплекс состава 1 : 1 с  $\text{CuBr}$ <sup>215, 216</sup>.

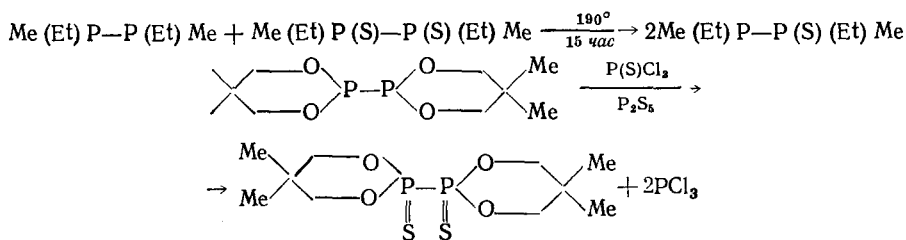
Органические ди- и полифосфины, как и третичные фосфины, весьма чувствительны к окислению. При окислении возможно образование следующих структур:



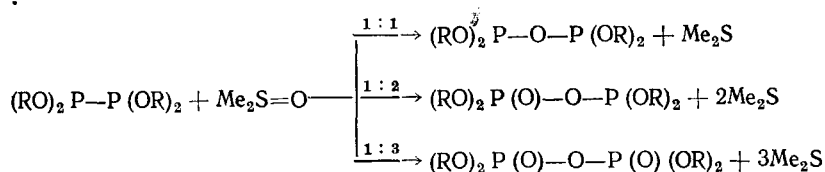
В работах <sup>151, 152</sup> было показано, что результат окисления  $\text{Ph}_4\text{P}_2$  зависит от чистоты исследуемого образца. Во всех других случаях, как правило, лишь констатируется структура конечных продуктов:



Помимо кислорода, для окисления органических дифосфинов использовался широкий набор окислителей. Так, в частности, показано, что окисление можно осуществить дитиоокисями дифосфинов <sup>202</sup>,  $\text{PSCl}_3$  и  $\text{P}_2\text{S}_5$  <sup>140</sup>:

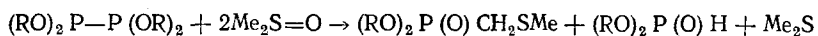


При окислении тетраалкоксидифосфинов окисью азота и N-окисью пиридина образуется смесь продуктов, содержащая соединения с одним атомом фосфора и тетраалкилпирофосфиты. Препаративно удобным является использование ДМСО при окислении тетраалкоксидифосфинов <sup>221</sup>:



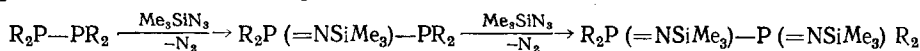
Логично трактовать эту реакцию как электрофильную атаку одного из атомов фосфора на атом кислорода молекулы ДМСО с последующей перегруппировкой промежуточно образующейся моноокиси тетраалкоксидифосфина. Такая перегруппировка была постулирована при изучении алкилирования тетраалкоксидифосфинов<sup>221</sup> и доказана в работе<sup>173</sup>. 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 иначе<sup>221</sup>:

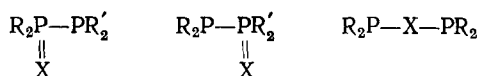


По-видимому, можно провести определенную аналогию между данным взаимодействием и реакцией ДМСО с уксусным ангидридом (реакция Пуммерера)<sup>222</sup>.

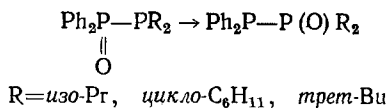
Окисление тетраалкилдифосфинов в соответствующие иминокислы триметилсилилазидом протекает постадийно<sup>223, 207</sup>:



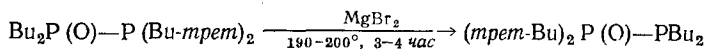
Выше уже упоминалось о существовании трех изомерных структур моноокисей несимметричных органических дифосфинов:



Вопрос об условиях образования и устойчивости этих структур является самостоятельной проблемой, детальная разработка которой позволила открыть новые перегруппировки и неизвестное ранее явление непрототропной таутомерии в ряду ФОС<sup>224, 225</sup>. Так, было найдено, что необратимые перегруппировки протекают в следующем ряду соединений<sup>172</sup>:

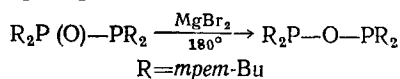


Скорость перегруппировки зависит от характера алкильного заместителя и возрастает в присутствии катализатора и при нагревании. При R-цикло-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> перегруппировка при комнатной температуре завершается за пять недель, при 80° в присутствии MgBr<sub>2</sub> — за 4 часа. Моноокиси тетраалкилдифосфинов перегруппировываются в более жестких условиях<sup>172</sup>:



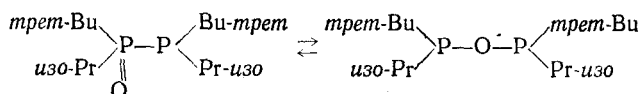
Эти данные свидетельствуют о том, что термодинамическая стабильность изомерных моноокисей несимметричных дифосфинов определяется электронной природой заместителя.

Существование ангидридов диалкилфосфинистых кислот ограничено очень узкой областью выбора радикалов, что, очевидно, связано не с электронным, а с пространственным влиянием заместителей<sup>174, 225</sup>:



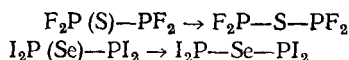
Непрототропная таутомерия наблюдается для следующего превраще-

ния <sup>174</sup> (отметим, что с ростом температуры заметно возрастает содержание ангидрида):

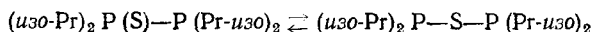


Накопление объемных заместителей у атомов фосфора настолько дестабилизирует моноокись, что ее термодинамическая стабильность становится сравнимой с термодинамической стабильностью ангидрида, так как на устойчивость соединения с фрагментом Р—О—Р пространственные затруднения должны влиять в меньшей степени.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

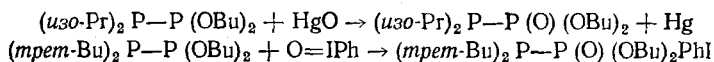
Моноитоокиси тетраалкилдифосфинов вполне устойчивы и обычно не перегруппировываются при нагревании и действии катализаторов. Необратимая перегруппировка реализуется только для моноитоокиси тетрагалогендифосфина <sup>226, 117</sup>:



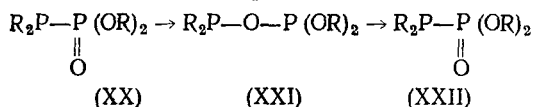
Для моноитоокисей тетраалкилдифосфинов <sup>174</sup> с вторичными радикалами она является обратимой:



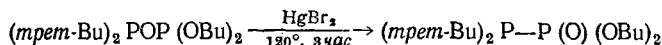
Для органических дифосфинов с атомами фосфора различной основности найдено необычное направление окисления — окисление менее основного фосфитного центра в молекуле 1,1-диизопропил-2,2-дибутоксидифосфина <sup>227, 228</sup>:



При окислении иодозобензолом образующаяся моноокись является следствием кинетического контроля реакции. В случае окисления окисью ртути протекают следующие перегруппировки, общие закономерности которых установлены в последнее время <sup>173, 175</sup>:

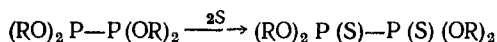


Моноокиси (XXII) наиболее термодинамически стабильны в ряду (XX—XXII) и представляют собой конечный продукт превращений в различных системах, содержащих фрагменты  $\text{R}_2\text{P}$ ,  $(\text{R}'\text{O})_2\text{P}$  и атом кислорода в соотношении 1:1:1. Изомеризация моноокиси (XX) в смешанный ангидрид (XXI) может вызываться как фосфорсодержащими электрофилами (при температурах выше  $-20^\circ$  такая каталитическая изомеризация протекает в течение нескольких минут), так и нуклеофилами, которые несколько менее эффективны. Перегруппировка ангидрида протекает в более жестких условиях <sup>175</sup>:

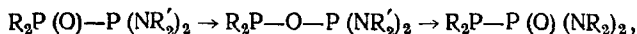


Моноокись тетраэтоксидифосфина, как указывалось выше, стабильна лишь в течение нескольких часов и легко перегруппировывается в пиродифосфит <sup>176</sup>. Напротив, моноитоокиси тетраалкоксидифосфинов устой-

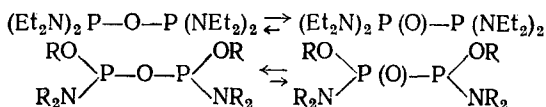
чивы<sup>176</sup>, что согласуется с данными по окислению тетраалкоксидифосфинов серой<sup>146</sup>.



Такая же серия перегруппировок характерна и для аминзамещенных дифосфинов<sup>225, 229</sup>:

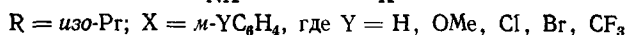
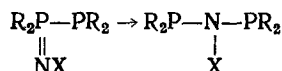


Стабильность монооксидов, по-видимому, зависит от того, насколько группировки, связанные с четырехкоординированным атомом фосфора, могут участвовать в делокализации его частичного положительного заряда, т. е. зависит от соотношения индуктивных акцепторных и мезомерных донорных свойств заместителей. Именно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

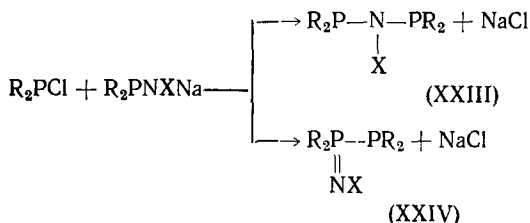


Последнее равновесие сильно сдвинуто влево, что объясняется неспособностью алкокси-групп, непосредственно связанных с четырехкоординированным атомом фосфора, эффективно участвовать в делокализации заряда Р. Об этом свидетельствуют также необратимые перегруппировки  $\text{R}_2\text{P}-\text{O}-\text{P}(\text{OR})_2$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

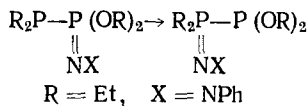
Родственные перегруппировки обнаружены и для иминооксидов<sup>230</sup>:



Это заставляет пересмотреть вопрос о строении первоначально образующихся продуктов при конденсации диалкилхлорфосфинов с солью амида<sup>231, 232</sup>:



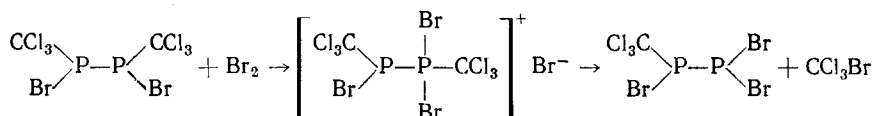
Для иминооксидов диалкилдиалкоксидифосфинов реализуется медленное превращение, обратное аналогичной перегруппировке для монооксидов и моноинооксидов<sup>230</sup>.



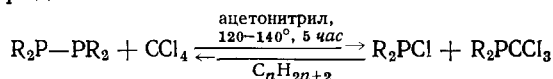
Циклические полифосфины в целом более устойчивы к окислению по сравнению с линейными полифосфинами, хотя их реакционная способность также меняется в широких пределах. Так,  $(\text{CF}_3\text{P})_4$  и  $(\text{MeP})_4$  воспламеняются на воздухе<sup>134-137</sup>, тогда как 1,2,3-трифенил-1,2,3-трифосфаиндан не окисляется воздухом в кипящем толуоле и спирте<sup>25</sup>. Таким образом, фенильные заместители резко повышают устойчивость цикла к окислению, и для таких соединений результат реакции зависит от размера цикла<sup>161-163</sup>. Например,  $(\text{PhP})_6$  в ацетонитриле при двухча-

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

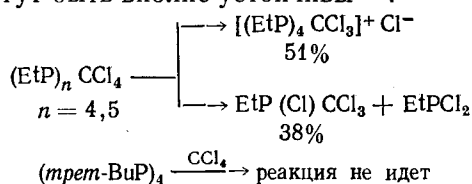
Как видно из рассмотрения реакций окисления, органические дифосфины являются весьма реакционноспособными нуклеофилами. Так, их взаимодействие как с галогенами, так и с другими галогенирующими реагентами протекает с разрывом Р—Р-связи. Возможно, что в качестве промежуточного продукта образуется квазифосфониевое 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 сохраниться <sup>111</sup>:



В более жестких условиях Р—Р-связь расщепляется даже четыреххлористым углеродом <sup>234</sup>:

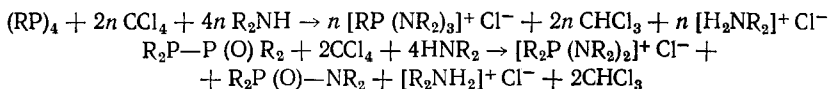


Скорость реакции в значительной мере зависит от заместителей у атома фосфора; например, при R-цикло- $C_6H_{11}$  требуется нагревание в течение 48 час, обратная реакция протекает при  $180^\circ$  в растворе углеводорода. Если основность дифосфина повышена, то можно выделить промежуточные фосфониевые соли двух типов:  $[\text{Me}_2\text{P}-\text{P}(\text{Me}_2) \cdot (\text{CCl}_2)]^+ 2\text{Cl}^-$  и  $[\text{Et}_2\text{P}-\text{P}(\text{Et}_2) (\text{CCl}_3)]^+ \text{Cl}^-$ , причем в случае циклопентафосфинов они могут быть вполне устойчивы <sup>234</sup>:

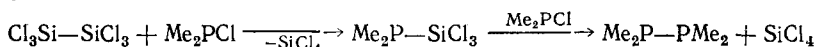


В двухкомпонентных системах «первичный или вторичный амин —  $\text{CCl}_4$ » взаимодействие протекает по типу реакции Тодда — Атертона <sup>235</sup>, причем выход солей увеличивается параллельно повышению нуклеофильности дифосфинов и основности аминов.

Для пространственно-затрудненных аминов реакция протекает с образованием связи Р—С <sup>236</sup>:

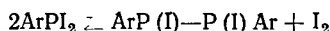


Существуют примеры, когда реакции с электрофильными реагентами являются обратимыми; это описанное выше взаимодействие  $\text{R}_4\text{P}_2$  с  $\text{CCl}_4$  <sup>202</sup>. Равновесие данного типа может быть вообще сдвинуто нацело в сторону дифосфина, если галогенирующий агент является легколетучим <sup>237</sup>:

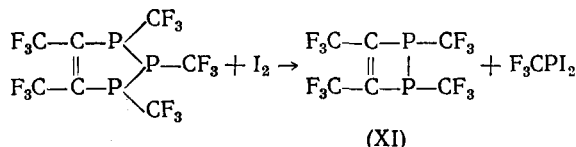


Реакция также является обратимой, когда процесс включает разрыв

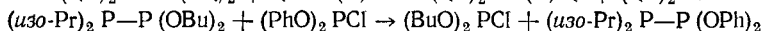
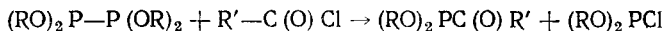
энергетически малоемких P—I-связей<sup>238</sup> и аналогичен превращению  $PI_3$  в  $P_2I_4$  в растворе эфира<sup>239</sup>:



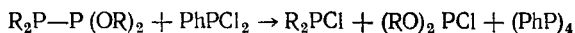
В некоторых случаях (структура (XI)) P—P-связи вообще не расщепляются иодом<sup>117</sup>:



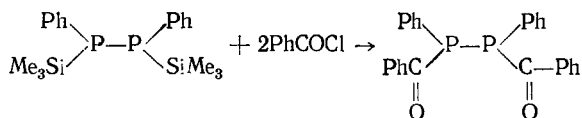
Синтетические возможности реакций с расщеплением P—P-связей весьма широки. Так, использование в этой реакции галогенангидридов карбоновых кислот позволило впервые осуществить синтез  $\alpha$ -кетофосфонитов<sup>240, 241</sup>; хлорангидриды кислот фосфора использованы для синтеза некоторых несимметричных диалкилдиалкоксидифосфинов<sup>147</sup>:



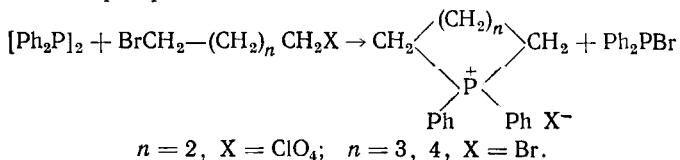
Последняя реакция идет избирательно по фосфинному центру диалкилдиалкоксидифосфина. Необычно проходит взаимодействие диалкилдиалкоксидифосфинов с  $\text{PhPCl}_2$ : как и в случае взаимодействия тетраалкоксидифосфинов с  $\text{PCl}_3$ , протекает окислительно-восстановительное расщепление P—P-связи, и  $\text{PhPCl}_2$  восстанавливается до  $(\text{PhP})_4$ .



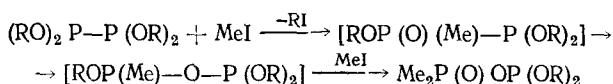
Взаимодействие силилированных органических дифосфинов с хлорангидридами карбоновых кислот приводит к  $\alpha$ -кетофосфонитам с P—P-связями<sup>242</sup>:



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 возрастает<sup>243</sup>. Монофосфониевые соли тетраалкилдифосфинов и органических линейных трифосфинов, как правило, нестабильны, особенно в случае соединений с объемными радикалами или в случае 1,1-диалкил-2,2-диалкоксидифосфинов<sup>134, 202</sup>. Перфторфосфобензол не взаимодействует с иодистым метилом<sup>243</sup>. На основе реакции легко доступного  $\text{Ph}_4\text{P}_2$  с  $\alpha$ ,  $\omega$ -дигалогеналкиленами можно получить циклические монофосфониевые соли<sup>244</sup>:

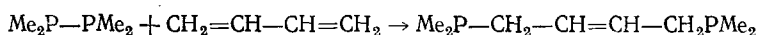


Аномально протекающее взаимодействие с иодистым метилом в ряду тетраалкоксидифосфинов<sup>241</sup> включает не только стандартные превращения по схеме перегруппировки Арбузова, но и перегруппировку фрагмента  $\text{P}(\text{O})-\text{P}$  в  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ .

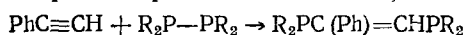


Неорганические и органические дифосфины присоединяются по С—С-связям, что позволило провести формальную аналогию между реакционной способностью дифосфинов и галогенов<sup>3</sup>. В некоторых случаях механизм этого присоединения, по-видимому, не вызывает сомнения. Так,  $\text{F}_4\text{P}_2$  в условиях радикальной реакции (облучение УФ-светом) гладко присоединяется к олефинам<sup>245–247</sup>, причем легкость присоединения изменяется в последовательности: этилен > пропилен > бутилен-2, что согласуется с обычным рассмотрением в рамках «стерических 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  $\text{F}_4\text{P}_2$  диссоциирует с образованием  $\text{PF}_2$ -радикала<sup>247, 248</sup>. 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*-изомер<sup>248</sup> с соотношением соединений с аксиальной и экваториальной ориентацией  $\text{PF}_2$ -групп, равным 6 : 4.

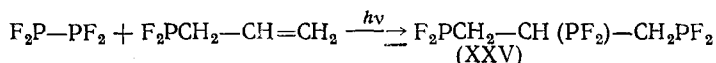
Тетраметилдифосфин при 100° медленно реагирует с бутadiеном в присутствии азо-*бис*-изобутиронитрила с образованием исключительно продукта 1,4-присоединения<sup>249</sup>:



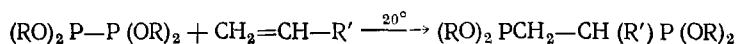
В темноте реакция не идет даже при 100°<sup>250</sup>. Присоединение тетраалкилдифосфинов по тройной связи также является, по-видимому, радикальной реакцией, так как протекает только при УФ-облучении или в присутствии инициаторов и приводит к смеси *цис*- и *транс*-изомеров<sup>251</sup>:



Триденатный лиганд (XXV) образуется при УФ-облучении с такой длиной волны, при которой  $\text{F}_4\text{P}_2$  распадается на  $\text{F}_2\text{P}$ -радикалы<sup>252–254</sup>:



Тетраалкоксидифосфины проявляют высокую реакционную способность в реакциях присоединения по кратным связям, активированным по отношению к нуклеофильной атаке<sup>255</sup>:



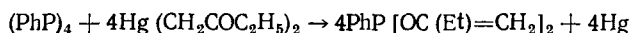
В случае уменьшения электрофильности двойной связи (метилметакрилат) скорость реакции уменьшается, и для ее завершения требуется нагревание до 60°. К бутadiену тетраалкоксидифосфины не присоединяются даже при 150°<sup>130</sup>.

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

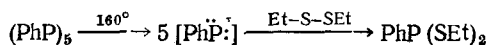
Выше упоминалось, что интермедиат  $\text{R}\dot{\text{P}}$ : (фосфиниден) является, по-видимому, карбеноидной частицей, и поэтому циклополифосфины могут рассматриваться как потенциальные источники фосфинидена.



например, для получения изопропениловых эфиров фенилфосфонистой кислоты<sup>258</sup>:

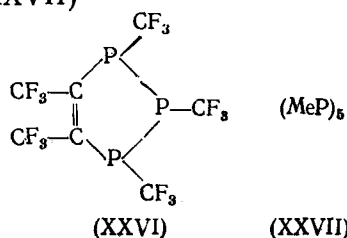


или для внедрения по связи неметалл — неметалл. Первые шаги в этой области были сделаны при изучении реакций фосфинидена с дисульфидами<sup>258</sup> и  $\alpha$ -дикетонами<sup>259</sup>:



В процессе присоединения к замещенным бутадиенам образование интермедиата  $\text{PhP}^\cdot$  было доказано масс-спектрометрически. Позднее было исследовано внедрение фосфинидена по связям P—N, As—As, Si—Si и N—N<sup>260</sup>. В реакции N,N-(диметил) — диметиламидофосфинита с  $(\text{CF}_3\text{P})_4$  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 тетраметилдиарсине. Взаимодействия с тетраметилгидразином и гексаметилдисиланом обнаружить не удалось.

Данные масс-спектрометрического изучения тетраалкилдифосфинов интерпретированы в пользу доказательства дополнительного связывания в этих соединениях<sup>261–263</sup>, 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  $-125^\circ\text{C}$ <sup>265</sup>. 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 МО атома P и, таким образом, среди элементов второго периода легкое восстановление до анион-радикалов характерно лишь для кремния в случае циклополисилианов.

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  $^{31}\text{P}$  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 ( $^1J_{\text{P-P}}$ ) лежат в весьма широких пределах (до 1000 гц) в зависимости от природы заместителей у атома фосфора<sup>265, 266</sup>; для двух трехкоординированных атомов фосфора значение  $^1J_{\text{P-P}}$  колеблется в пределах 100—400 гц. Знак констант  $^1J_{\text{P-P}}$  для органических дифосфинов надежно известен в единичных случаях<sup>53</sup> и является отрицательным, в то время как константы  $^1J_{\text{P-N}}$  положительны<sup>267</sup>.

\* \* \*

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 хлораля с изоцианатами<sup>268</sup>, эффективными фосфорилирующими агентами в химии сахаров<sup>269</sup>). 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. Holywell, 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. A. Sandoval, H. C. Moser, R. W. Kiser, J. Phys. Chem., 67, 124 (1963).
31. A. Finch, A. Hameed, P. J. Cardner, 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. Герцберге, 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. DiIorio, *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. During, *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. Эвола, *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. Шенелева, 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, Naturwissensch., 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, Chem. 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. Tsois, 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. Проскурнина, А. А. Борисенко, ДАН СССР, 193, 828 (1970).
144. А. Л. Чехун, М. В. Проскурнина, И. Ф. Луценко, Ж. общ. химии, 40, 2516 (1970).
145. М. В. Проскурнина, 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. Tzschach, 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-Fritsche, 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. Commun., 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. Commun., 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. Kempf, Z. anorg. allgem. Chem., 418, 243 (1975).
171. K. Issleib, B. Walther, J. Organometal. Chem., 22, 375 (1970).
172. В. 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. Колодяжный, 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. Феценко, 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. Gombert, 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. Проскурнина, 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. В. 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, Naturwissensch., 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. Феценко, 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. Chekhun, 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. Dobblie, 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. Проскурнина, 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); С. А., 84, P140281 (1976).
269. C. D. Mickey, P. H. Javora, R. A. Zingaro, J. Carbohydr., Nucleosides, Nucleotides, 1, 291 (1974).