

УДК 541.515

СТЕРЕОХИМИЯ ПРЕВРАЩЕНИЙ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

С. П. Солодовников, Н. Н. Бубнов, А. И. Прокофьев

Обсуждены стереохимические особенности фосфоранильных радикалов, β -фосфорзамещенных радикалов и таутомерные превращения в фосфорсодержащих фенокисильных радикалах, отражающие стереохимические свойства пятивалентного фосфора.

Библиография — 58 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	3
II. Стереохимические особенности фосфорсодержащих свободных радикалов	3
III. Стереохимические превращения фосфоранильных радикалов	6
IV. Конформация β -фосфорзамещенных радикалов	14
V. Таутомерия фосфоранфенокисильных радикалов	19

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы интенсивно изучаются фосфорсодержащие свободные радикалы и реакции с их участием. В обзорах^{1,2} собраны результаты экспериментального и теоретического исследования структуры и реакционной способности большого числа фосфорсодержащих радикалов, опубликованные до 1974 г.*.

В области изучения структуры и реакционной способности фосфорсодержащих свободных радикалов сформировалось направление, связанное со стереохимией радикальных превращений фосфорорганических соединений. Существуют представления, согласно которым стереохимические превращения, протекающие в свободных фосфорорганических радикалах, оказывают влияние на направление и скорость реакции, а также на стереохимические свойства продуктов реакции.

II. СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

По сложившейся классификации фосфорцентрированные свободные радикалы делятся на фосфинильные, фосфонильные и фосфоранильные радикалы. В этих радикалах неспаренный электрон либо целиком, либо в значительной мере локализован на атоме фосфора. Имеется большой класс радикалов, в которых свободная валентность расположена на атомах, находящихся в β -положениях по отношению к атому фосфора. Широко известны анион- и катион-радикалы фосфорорганических соединений^{1,2}.

Фосфинильным радикалам $\dot{\text{P}}\text{R}_2$ приписывается плоское строение с локализацией неспаренного электрона на p -орбитали атома фосфора¹. Считается, что фосфонильные радикалы $\text{R}_2\dot{\text{P}}\text{O}$ имеют неплоское строение, а неспаренный электрон находится на $3s$ - и $3p$ -орбиталях фосфора

* После направления обзора в печать появилась монография: Я. А. Левин, Е. И. Воркунова, Гомолитическая химия фосфора, «Наука», М., 1978; в ней читатель найдет более широкое освещение ряда вопросов, излагаемых в настоящем обзоре.

и на $2p$ -орбитали кислорода⁴. Наибольшее количество данных имеется о строении фосфоранильных радикалов типа $\dot{P}R_4$. В зависимости от природы заместителей им приписывается либо структура тригональной бипирамиды (ТБП), либо тетраэдрическая структура.

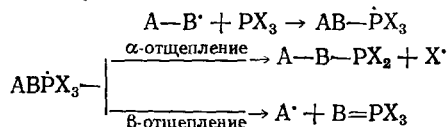
Неэквивалентность атомов фтора в радикале $\dot{P}F_4$ ^{3,4}, атомов водорода в радикале $\dot{P}H_4$ ⁵, атомов водорода и метильных групп в радикалах $H_3\dot{P}O$ — *трет*-Bu, $Me\dot{P}H_2 - O$ — *трет*-Bu, $Me_3\dot{P}O$ — *трет*-Bu⁶, которая следует из спектров ЭПР, свидетельствует о том, что строение радикалов близко к ТБП, характерной для соединений пятивалентного фосфора.

При изучении фосфоранильных радикалов возникают следующие стереохимические вопросы⁷.

а) Существует ли стереоселективность в процессе образования фосфоранильного радикала при присоединении атакующего радикала (например, в апикальном положении, как при нуклеофильной атаке на PX_4^+ , $X_3P=O$ и, возможно, $:PX_3$).

б) Возможно ли взаимное превращение между конфигурационными изомерами в течение жизни радикалов, которое, естественно, может изменяться в зависимости от экспериментальных условий.

в) Происходит ли фрагментация фосфоранильных радикалов стереоселективно, особенно в том случае, когда фосфоранильный радикал содержит пару одинаковых лигандов, один из которых в апикальном положении, а второй — в экваториальном, и какой из них подлежит наиболее легкому α - или β -отщеплению.

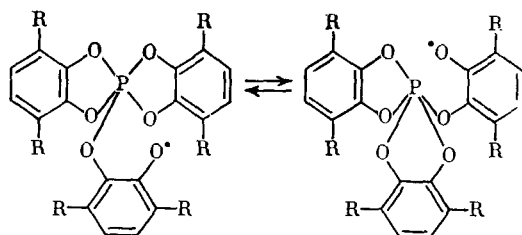


г) Вопрос о том, какой из изомеров фосфоранильных радикалов, регистрируемых или не регистрируемых методом ЭПР, подлежит наиболее быстрой фрагментации, и какой из изомеров является главным источником продуктов фрагментации.

д) Наконец, необходимо установить, насколько отличаются стереохимические закономерности в расположении заместителей и частоты взаимных переходов между стереоизомерами в фосфоранильных радикалах по сравнению с соединениями пятивалентного фосфора.

При изучении радикалов, в которых свободная валентность локализована на атомах, находящихся в β -положениях по отношению к атому фосфора, также возникают стереохимические задачи, связанные с установлением пространственного расположения фрагментов радикалов.

В последнее время были обнаружены обменные реакции в радикалах следующего строения:



(I)

в которых быстрая передача неспаренного электрона между лигандами приводит к тому, что соединение пятивалентного фосфора, во временной шкале ЭПР, имеет структуру шестикординатного соединения фосфора⁸. Изучение этой реакции поставило вопрос о стереоспецифичности реакции замещения связей в радикалах со структурой ТБП.

Главными вопросами обсуждаемой стереохимической проблемы являются возможность взаимного превращения конфигурационных изомеров радикалов, их частота и активационные барьеры, механизмы стереохимических превращений и их роль в общем механизме радикальных реакций фосфорорганических соединений. Изучение стереохимии фосфоранильных радикалов опирается на закономерности, полученные при исследовании соединений пятивалентного фосфора, с которыми, как показывают экспериментальные данные, они имеют много общего.

Данные рентгеноструктурного анализа и ЯМР позволили установить, что геометрия этих соединений соответствует либо ТБП, либо тетрагональной пирамиде (ТП). В соответствии с расчетами энергетические различия между этими конформациями невелики ($\sim 0,5$ ккал/моль). Принято считать, что в жидкой фазе большинство соединений пятивалентного фосфора имеет геометрию ТБП⁹.

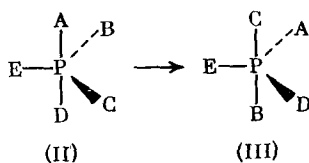
Было установлено так называемое правило полярности^{9, 10}, согласно которому электронодонорные заместители занимают экваториальные положения в ТБП, в то время как электроотрицательные — апикальные (вакантные *d*-орбитали атома фосфора эффективно взаимодействуют с электронодонорными заместителями по типу дативной связи в экваториальных положениях). Кроме донорно-акцепторных взаимодействий, большую роль играют пространственные эффекты — апикальное положение более экранировано. Все это приводит к тому, что апикальные связи длиннее экваториальных.

Замечено, что в случае циклических лигандов, в частности кислородсодержащих, пятичленные циклы занимают преимущественно экваториально-апикальные положения за счет уменьшения внутренних напряжений в данной конфигурации. Шестичленные циклы располагаются в основном в экваториальных положениях¹⁰. Наличие одинаковых лигандов приводит к дополнительной стабилизации за счет лигандной симметрии. Она состоит в том, что более стабильны изомеры, имеющие либо в апикальных, либо в экваториальных положениях одинаковые лиганды.

Таким образом, расположение заместителей в соединениях пятивалентного фосфора является сложной функцией нескольких параметров. Для описания этой функции используется понятие «апикофильности» тех или иных лигандов, основанное на эмпирическом материале^{9, 10}.

Применение ЯМР позволило на огромном числе примеров проследить динамику взаимного обмена лигандов в ТБП, в результате которого заместители в ТБП обмениваются апикально-экваториальными положениями. Оказалось, что частоты таких превращений существенным образом зависят от природы лигандов, и энергия активации изменяется в широких пределах ($1,5\text{--}25$ ккал/моль)⁹.

Лигандный обмен в хиральном фосфоране

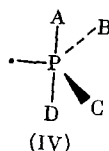


находит объяснение в рамках двух моделей: 1) механизма псевдповращения Берри¹¹, учитывающего изменение углов в ТБП, которое приводит к ТП как промежуточной конформации с образованием новой ТБП, и 2) турникетного механизма Рамиреса¹⁰, предполагающего поворот трех лигандов относительно двух других и отражающий перестановочный характер псевдповращения. Последний механизм более применим к объяснению лигандного обмена в циклических соединениях фосфора, в которых псевдповращение Берри сопровождается ростом напряжения в цикле при изменении углов.

Различают пять различных типов перестройки ТБП фосфорана $P(ABCDE)$, обозначаемых $M1-M5$ ¹². Скорости различных перестроек и стабильность конформеров зависят от природы лигандов. В стереохимии нуклеофильного замещения у четырехкоординированного атома фосфора постулируется образование интермедиата (или переходного состояния) с пятикоординированным атомом фосфора, имеющим геометрию ТБП. Установленное эмпирическое правило апикального входа атакующего нуклеофила и апикального выхода замещаемого лиганда нашло широкое подтверждение на многочисленных примерах¹⁰. Соединения шестикоординированного атома фосфора являются анионами и имеют октаэдрическую конфигурацию.

III. СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФОСФОРАНИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

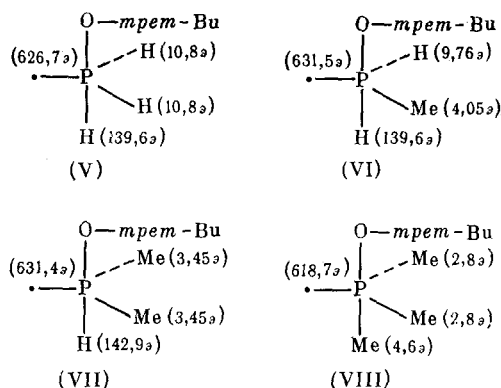
Фосфоранильным радикалам приписывается строение ТБП с расположением свободной валентности в экваториальной плоскости:



Эта геометрия установлена на основании изучения спектров ЭПР и теоретического анализа.

Спектры ЭПР простейших фосфоранильных радикалов $\dot{P}F_4$ и $\dot{P}H_4$ характеризуются неэквивалентным сверхтонким взаимодействием (СТВ) неспаренного электрона с ядрами фтора и водорода. В $\dot{P}F_4$ два атома фтора имеют константу СТВ 259 э, а два других 59 э; в $\dot{P}H_4$ два атома водорода имеют константу СТВ 198 э, а два других 6 э. Большие значения константы СТВ с ядром фосфора (a_P), равные 1330 э в $\dot{P}F_4$ и 519,3 э — в $\dot{P}H_4$, связаны со значительным s-характером гибридной *spd*-орбитали неспаренного электрона. Теоретический анализ^{13, 14} позволил отнести большие значения a_F и a_H к апикальным положениям, а меньшие — к экваториальным.

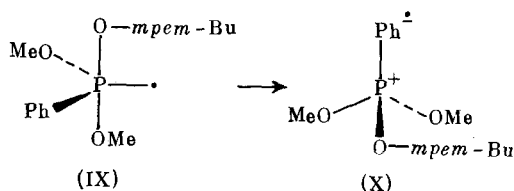
Спектры ЭПР для $\dot{P}F_4$ и $\dot{P}H_4$ были получены в твердых матрицах. Однако и в растворе имеется большое число примеров фосфоранильных радикалов с резкой неэквивалентностью апикальных и экваториальных заместителей. В работе⁶ получен ряд фосфоранильных радикалов в растворе углеводородов при низкой температуре присоединением трет-бутоксильного радикала к фосфинам RH_3 , CH_3PH_2 , $(CH_3)_2PH$ и $(CH_3)_3P$. Структура радикалов указана на диаграмме, около соответствующих атомов помещены значения констант СТВ.



Таким образом, строение фосфоранильных радикалов подобно строению соединений пятивалентного фосфора — фосфоранов, где роль одного из заместителей выполняет орбиталь неспаренного электрона. В связи с этим представляет большой интерес проследить за стереохимией расположения заместителей в фосфоранильных радикалах и сравнить ее со стереохимией соответствующих фосфоранов.

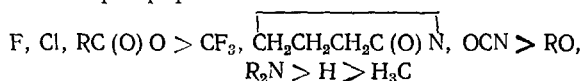
Обширные исследования в указанной области выполнены Робертсом с соавторами. Установлено, что в хлорфосфоранильных радикалах атомы хлора предпочитают занимать апикальные положения. Были изучены фосфоранильные радикалы типа $\text{tert-Bu-O-(RO)}_n\dot{\text{P}}\text{Cl}_{3-n}$ и $\text{tert-Bu-O-R}_n\dot{\text{P}}\text{Cl}_{3-n}$, в спектрах ЭПР которых обнаружены константы СТВ с ядрами хлора, равные 30—40 э¹⁵. В ЭПР-спектре $\dot{\text{P}}\text{Cl}_4$ расщепление на апикальных атомах хлора составляет 62 э, а на экваториальных — 7 э¹⁶.

При изучении фенилзамещенных фосфоранильных радикалов возник принципиальный вопрос об их структуре (ТБП- или тетраэдрическая структура). Поводом к сомнениям в ТБП-структуре фенилзамещенных фосфоранильных радикалов послужило крайне малое значение константы СТВ с ядром фосфора в соответствующих радикалах. Так, для $\text{tert-Bu-O(Ph)}\dot{\text{P}}(\text{OMe})_2$ величина $a_p = 9,7$ э и равна $a_{\text{H}}^{\text{пара}} = 9,7$ э; $a_{\text{H}}^{\text{орто}} = 5,5$ э и $a_{\text{H}}^{\text{мета}} = 0,9$ э^{17, 18}. На основании этих данных высказано предположение, что в фенилзамещенных фосфоранильных радикалах происходит изменение структуры от ТБП к тетраэдру, а сам радикал приобретает бетайновую структуру:



В обзорах^{1, 2} приведены многочисленные примеры радикалов такого типа.

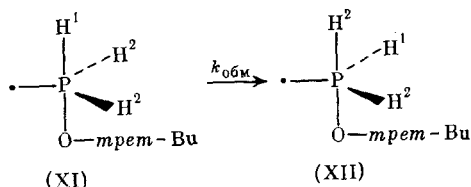
Анализ сверхтонкой структуры спектров ЭПР большого числа фосфоранильных радикалов позволил установить ряд апиофильности заместителей при атоме фосфора^{19, 20}.



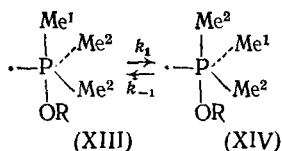
Приведенная последовательность апиофильности в целом согласуется

с электроотрицательностью заместителей и соответствует общим закономерностям, установленным при изучении соединений пятивалентного фосфора. Изучение спектров ЭПР фосфоранильных радикалов в широком диапазоне температур показало, что при повышении температуры в некоторых случаях наблюдается обмен положениями у лигандов с частотой 10^6 — 10^8 сек $^{-1}$.

Крусик и Микин²¹ измерили частоты и активационный барьер обмена между двумя типами атомов водорода в *трет*-BuOPH $_2$ и нашли, что $\Delta G^\ddagger = 5,3$ ккал/моль при -75°C и $k_{\text{обм}} = 3 \cdot 10^6$ сек $^{-1}$ при -80°C .

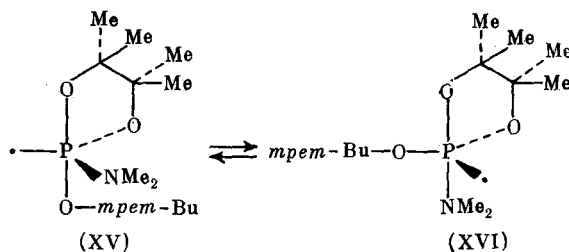


Аналогичным примером является триметил-*трет*-бутоксифосфоранильный радикал, в котором наблюдается обмен положениями у метильных групп²²



При -70°C значение $k_1 = 4 \cdot 10^6$ сек $^{-1}$. Температурная зависимость константы скорости имеет вид $\lg k_1 = (10,4 \pm 1) - (13 \pm 4) \text{ ккал/моль}/\theta$, где $\theta = 2,3 RT$ ккал/моль. Скорость лигандного обмена метильных групп не зависит от природы алкоксильной группы ($R = \text{Et}$, *трет*-Bu или *трет*-амил). Авторы работы¹⁸ указывают, что в некоторых триметил (R, R') фосфоранах наблюдаются близкие по величине частоты обмена метильными группами.

Другой пример обмена положениями лигандов представляет аминфосфоранильный радикал²³:



В отличие от предыдущего случая, состояния радикалов (XV) и (XVI) энергетически различны. Спектральные характеристики радикалов (XV) и (XVI) заметно различаются:

Радикал	(XV)	(XVI)
$a_{\text{P}}, \text{ э}$	849	784
$a_{\text{N}}, \text{ э}$	8,4	24

При -120°C отношение концентраций радикалов составляет (XVI)/(XV) = 0,25. При повышении температуры скорость процессов взаимного превращения радикалов (XV) и (XVI) возрастает, что проявляется

в характерном уширении компонент СТС ядер азота. Соответствие экспериментальных и рассчитанных спектров было получено при значениях $k_1 = 2,0 \cdot 10^7 \text{ сек}^{-1}$, $k_{-1} = 8,0 \cdot 10^7 \text{ сек}^{-1}$, $(\text{XVI})/(\text{XV}) = 0,25$ при -120°C и $k_1 = 10^8 \text{ сек}^{-1}$, $k_{-1} = 3,3 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}$, $(\text{XVI})/(\text{XV}) = 0,3$ при -80°C ²³.

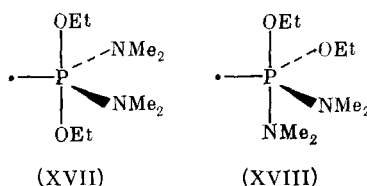
В интервале $-120^\circ \div -80^\circ \text{C}$ выполняется уравнение:

$$\lg k_1 = 10,7 - 2,4/\theta,$$

где $\theta = 2,3 RT$.

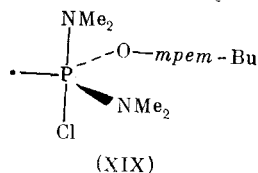
Температурная зависимость константы равновесия $K = (\text{XVI})/(\text{XV})$ в интервале от -160 до -120°C позволяет определить $\Delta H^\circ \approx \Delta G^\circ \approx \approx 0,4 \text{ ккал/моль}$ и $\Delta S^\circ \approx 0$.

Взаимодействие EtO^\cdot с $\text{EtOP}(\text{NMe}_2)_2$ дает два радикала (XVII) и (XVIII)



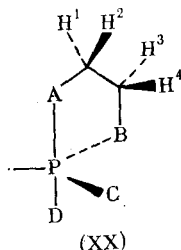
При -126°C отношение концентраций $[\text{XVIII}]/[\text{XVII}] = 6$. При -140°C каждая компонента фосфорного дублета радикала XVIII расщепляется на триплет 1:1:1 ($a_N = 11,5 \text{ э}$). При повышении температуры до -110°C вместо трех линий появляется пять линий с расщеплением 7,5 э, и при -90°C отношение их интенсивностей становится близким к 1:2:3:2:1. Эти изменения связываются с быстрым обменом между NMe_2 -группами, находящимися в апикальном и экваториальном положениях в радикале (XVIII) ($k_{\text{обм}}$ при -110°C равна 10^8 сек^{-1})²³.

В радикале²⁴



обмен диметиламиногрупп осуществляется с частотой $2 \cdot 10^7 \text{ сек}^{-1}$, т. е. несколько медленнее, чем в радикале $(\text{EtO})_2\dot{\text{P}}(\text{NMe}_2)_2$.

В спектрах ЭПР радикалов производных 1,3,2-диоксафосфоланов и 1,3,2-дiazофосфоланов^{23, 24}.

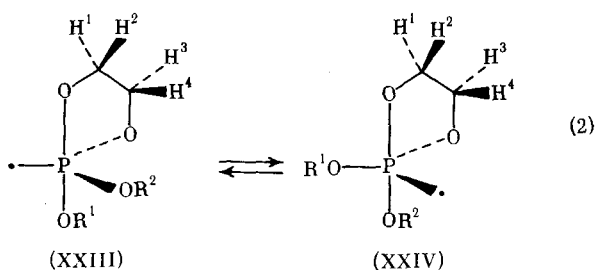
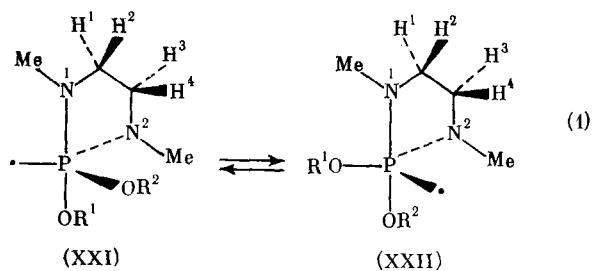


где $\text{A}=\text{B}=\text{O}$ или $\text{A}=\text{B}=\text{N}-\text{Me}$, наблюдается сверхтонкое расщепление от квазиапикальных кольцевых протонов H^1 или H^2 , которое может

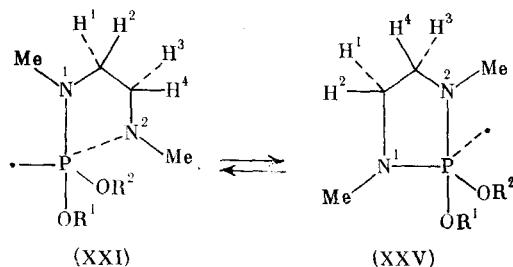
служить источников информации о стереохимической подвижности этих радикалов.

Для указанных радикалов возможны различные реакции стереохимических превращений:


Экзоциклический процесс M_4

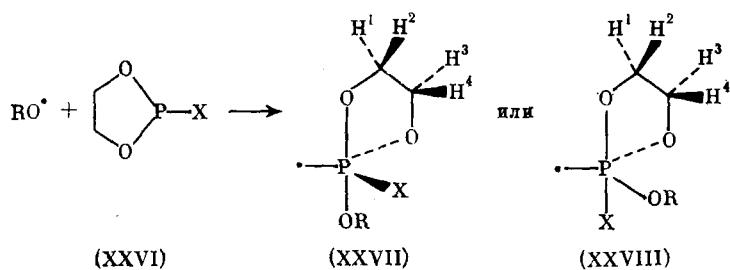


Процесс обмена в кольце M_4



Присоединение алкоксильного радикала RO^\bullet к 1,3,2-диоксафосфолану

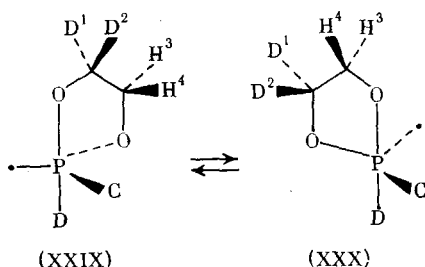
 $P-X$, так же как и к 1,3,2-диазафосфолану, может происходить стереоспецифично в зависимости от электроотрицательности X .



При низкой температуре в радикалах, образованных из 1,3,2-диоксафосфоланов, наблюдается сверхтонкое расщепление от одного протона H^1 или H^2 , когда RO и X сильно отличаются по своей апикофильности; СТВ с протонами H^1 и H^2 различно вследствие отличий в пространственной ориентации этих протонов относительно неспаренного электрона. Когда X и RO одинаковы, наблюдается сверхтонкое расщепление от двух эквивалентных протонов ($a_H = 2$ э), обусловленное быстрым обменом по реакции (2).

В случае $C=D=OEt$ осуществляется экзоциклический процесс $4 M$ с $k_{обм} > 6 \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1}$ во всем исследованном температурном интервале. Когда $C=OEt$, $D=Cl$ и апикофильность $Cl \gg OEt$, осуществляется обмен положениями в кольце. Тот же процесс наблюдается при $D=MeCO_2$, CF_3CO_2 , BzO , $(EtO)_2P(O)O$. Если же $D=F$, OCN , $CH_2(CH_2)_2C(O)N$, то изменения формы линии не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии обмена положениями между лигандами^{23, 24}.

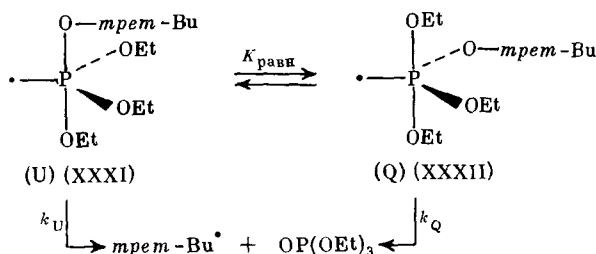
Разделение экзоциклического $4 M$ и процесса обмена в кольце было проведено с помощью использования 4,4-дидейтеро-1,3,2-диоксафосфоланов. Разделение процессов основано на различном характере изменения СТС спектров протонированных и 4,4-дидейтеропроизводных радикалов при изменении температуры.



В случае обмена положениями в кольце в радикалах 4,4-дидейтеро-производных 1,3,2-диоксафосфоланов спектры изменяются; при повышении температуры наблюдается переход от картины наложения дублета от одного протона одной псевдоапикальной CH_2 -группы (расщепление 4 э) на синглет от одной псевдоапикальной CD_2 -группы до дублета с расщеплением 2 э, который соответствует быстрым переходам CH_2 - и CD_2 -групп между апикальными и экваториальными положениями. В экзоциклическом $4 M$ процессе картина должна меняться для протонированной формы от дублета 4 э до триплета 1 : 2 : 1 с расщеплением в 2 э. В случае дейтеропроизводного при высокой температуре на триплет должен накладываться синглет от дейтерогруппы и результирующий спектр должен иметь соотношение интенсивностей 1 : 6 : 1, что и наблюдается на опыте²⁴.

Полученные результаты показывают, что в фосфоранильных радикалах существуют процессы лигандного обмена положениями; скорость и характер этих процессов определяются структурными особенностями радикалов.

Исследование процессов лигандного обмена в фосфоранильных радикалах связано с изучением химических превращений этих радикалов. Так, для реакции β -отщепления весьма существенна подвижность отщепляемой группы в апикальном и экваториальном положениях. Равновесие между стереоизомерами следующим образом может влиять на величину наблюдаемой константы скорости β -отщепления:



$$k_{\text{набл}} = (k_U + k_Q K_{\text{равн}}) / (1 + K_{\text{равн}}).$$

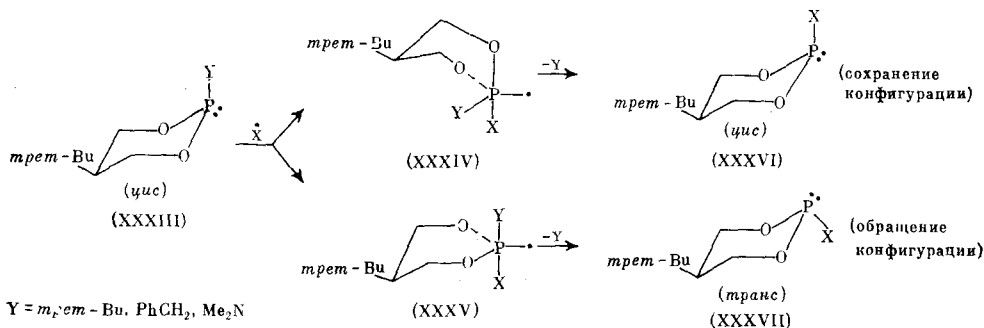
Таким образом, в случае отщепления трет-бутильного радикала равновесие между стереоизомерами, расщепляющимися с различными скоростями, будет существенно влиять на скорость химического превращения.

Кинетические исследования обнаруживают определенные стереохимические зависимости в реакциях α - и β -отщепления в фосфоранильных радикалах^{22, 25–28}. Существует предположение, что в тетраалкоксильных фосфоранильных радикалах β -отщепление происходит преимущественно в экваториальном положении, а α -отщепление в алкилалкоксифосфоранильных радикалах происходит из апикального положения^{22, 25}.

Наблюдается определенная зависимость стабильности фосфоранильных радикалов от изменения числа алкильных и алкоксильных групп в радикале²⁷. Максимальная стабильность наблюдается при равенстве числа алкильных и алкоксильных групп. Это связывается с тем, что алкоксильные группы в соответствии с большей апиофильностью располагаются в апикальном положении, а алкильные группы в экваториальном²⁷. Таким образом, группы, подверженные α - и β -отщеплению, располагаются в химически неактивных положениях.

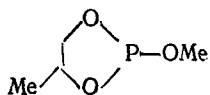
Большое значение стереохимические превращения имеют в реакциях гомолитического замещения в соединениях трехвалентного фосфора. Бентруд и др. исследовали стереохимию радикального замещения и окисления соединений трехвалентного фосфора^{29, 30}. При изучении этих реакций возникает вопрос о конфигурационной устойчивости образующихся фосфоранильных радикалов и о ее влиянии на выход изомеров.

Стереохимия реакции замещения исследовалась на следующем примере²⁹:

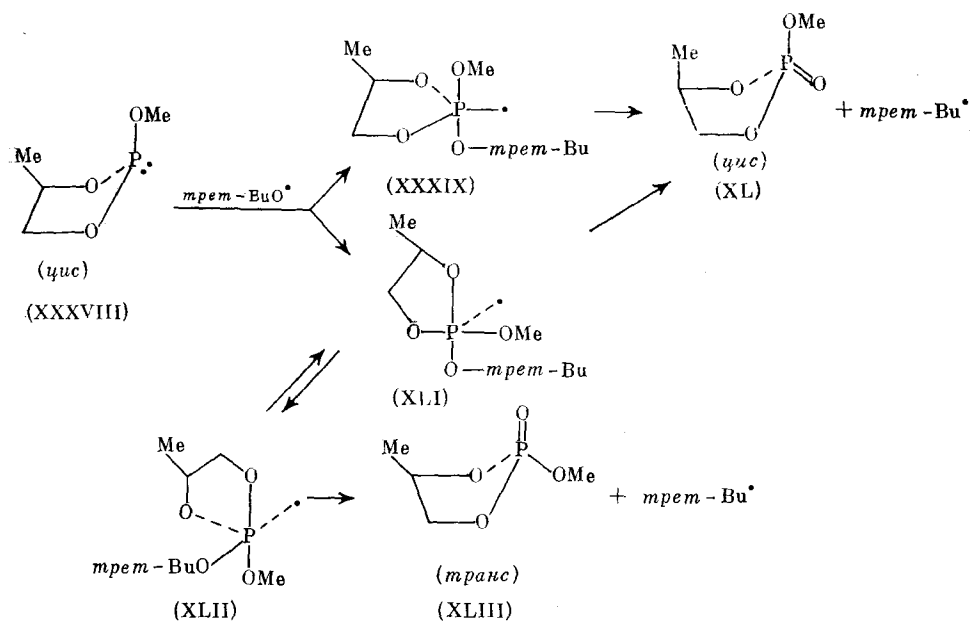


Радикалом X^\bullet служил $\text{Me}_2\text{N}^\bullet$, получаемый при распаде тетразина $\text{Me}_2\text{NN}=\text{NNMe}_2$ под действием ультрафиолетового света. Эти реакции идут с высокой степенью стереоселективности и приводят в основном к обращению конфигурации. Предполагается, что расположение X и Y в апикальном положении в структуре (XXXV) определяет наблюдаемую инверсию конфигурации.

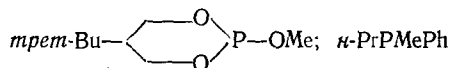
Стереохимия реакции окисления соединений трехвалентного фосфора исследована в ³⁰ на примере соединения



Было найдено, что реакция стереоспецифична и протекает с сохранением конфигурации. Сохранение конфигурации означает, что реакция β-распада фосфоранильных радикалов протекает быстрее, чем лигандный обмен (XLI)→(XLII)



Сохранение конфигурации наблюдалось ранее ³¹ при изучении окисления следующих соединений:



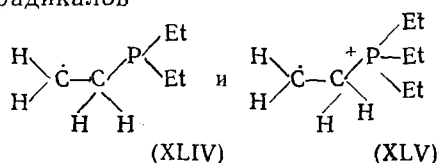
Стереоспецифичность указанных реакций подразумевает наличие некоторого эффекта «памяти» о пути образования фосфоранильного радикала. С другой стороны наличие внутримолекулярных перемещений лигандов должно уничтожать этот эффект. С целью обнаружения эффекта «памяти» Хей и Робертс ³² получали радикалы типа $(RO)_2\dot{P}(OR^1)OR^2$ двумя способами. Один раз в реакции $(RO)_2POR^1 + R^2O\cdot$, а другой раз в реакции $(RO)_2POR^2 + R^1O\cdot$. Относительный выход радикалов $R^1\cdot$ и $R^2\cdot$, которые образуются в результате β-отщепления, не зависит от источника промежуточных фосфоранильных радикалов. Из этих данных следует, что тетраалкоксильные фосфоранильные радикалы не сохраняют «память» о своем происхождении. Авторы ³² пришли к выводу, что высокая скорость обмена алкоксильных лигандов в фосфоранильных радикалах не позволяет наблюдать эффект «памяти» в реакциях окисления фосфитов алкоксильными радикалами. Как следует из ³² ранее обнаруженные Бентрудом и др. эффекты «памяти» в реакциях окисления фос-

фитов алкоксильными радикалами не подтвердились при повторных исследованиях Бентруда.

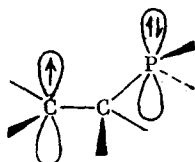
Таким образом, влияние процессов обмена положениями в фосфоранильных радикалах на выход стереоизомеров конечных продуктов зависит от скорости этих процессов и скорости распада фосфоранильных радикалов.

IV. КОНФОРМАЦИЯ -ФОСФОРЗАМЕЩЕННЫХ РАДИКАЛОВ

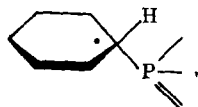
Существует обширный класс фосфорсодержащих радикалов, в которых неспаренный электрон локализован на атомах углерода, находящихся в β -положении по отношению к атому фосфора. В таких радикалах СТВ неспаренного электрона с ядром фосфора существенным образом зависит от их геометрической структуры. Саймонс и др.^{33, 35} изучили спектры ЭПР радикалов



полученных γ -облучением порошкообразных образцов соответствующих фосфинов и фосфониевых солей при 77 К. Вычисленные из спектров изотропные константы СТВ оказались равными $a_p = 251$ э для радикала (XLIV) и $a_p = 120$ э для радикала (XLV). Значительно большая величина a_p для первого радикала объясняется эффектом гомосопряжения: $2p_z$ -орбитали неспаренного электрона и орбитали фосфора, которую занимает неподеленная пара электронов:

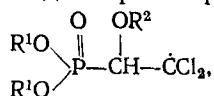


Механизм делокализации неспаренного электрона на четырехвалентный атом фосфора в радикале (XLV) не так очевиден. Можно было бы предположить, что передача спиновой плотности неспаренного электрона на четырехвалентный атом фосфора осуществляется за счет $p_\pi - d_\pi$ -сопряжения. Однако, как считает Саймонс³⁵, такой механизм маловероятен, так как не согласуется с изотропным характером константы СТВ. В качестве альтернативной гипотезы был предложен механизм сверхсопряжения с участием σ -связи С—Р. Аналогичным механизмом объясняется также сильное СТВ с ядром фосфора в циклогексанильном радикале



полученном γ -облучением фенолфосфонистой кислоты $\text{PhPO}(\text{OH})\text{H}$ при 77 К³⁶. Для этого радикала наблюдался изотропный спектр ЭПР, из которого вычислены следующие константы СТВ: $a_H = 40$ э для метиленового протона, $a_H = 10$ э для орто- и пара-протонов фенильного кольца и $a_p = 200$ э.

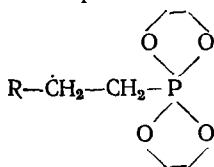
Дамерау и Ласман³⁷⁻⁴⁰ в водном растворе получили радикалы типа:



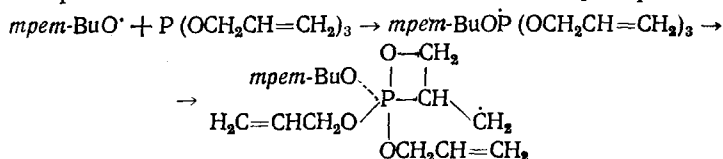
для которых значение a_p изменяется от 60 до 69 э в зависимости от размера R^1 и R^2 и, кроме того a_p зависит от температуры. Последний факт связан с угловой зависимостью константы СТВ с ядром фосфора и является веским доводом в пользу механизма сверхсопряжения³⁷.

Ряд β -фосфорзамещенных алкильных радикалов был получен в жидкой фазе путем присоединения фосфорцентрированных радикалов к ненасыщенным соединениям. Для таких радикалов СТВ с ядром фосфора лежит в пределах от 30 до 180 э и определяется главным образом конформацией радикала. Так, Беквич⁴¹ изучил спектры ЭПР радикалов, образующихся в результате присоединения радикалов HPO_2 , HPO_3 и PO_3^{2-} к ненасыщенным соединениям типа $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2'$, где R , $\text{R}' = -\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CO}_2\text{H}$ и ацианионы нитроалканов ($\text{H}_2\text{C}=\text{NO}_2$). Константы СТВ с ядром фосфора в полученных аддуктах изменялись в пределах от 60 до 100 э; СТВ с ядром фосфора рассматривается в рамках механизма сверхсопряжения с участием $3d$ -орбиталей. Радикалы аналогичного типа получены также Гильбертом и др.⁴². Константы СТВ с ядром фосфора в этих аддуктах изменяются с температурой, что свидетельствует об их зависимости от конформации.

Дэвис и др.⁴³ изучили спектры ЭПР радикалов, образующихся при присоединении к двойной связи диалкоксифосфонильных радикалов типа $(\text{RO})_2\dot{\text{P}}\text{O}$, для которых СТВ с ядром фосфора лежит в пределах 94—112 э, что соответствует β -фосфорзамещенным алкильным радикалам. Аналогичным образом получены радикалы присоединением спирофосфоранильных радикалов к олефинам⁴⁴.



Дэвис и др.⁴⁵ обнаружили также интересную реакцию внутримолекулярного присоединения фосфоранильного радикала по двойной связи олефинового заместителя. Фосфоранильные радикалы, содержащие 2-алкенокси-заместители, циклизуются в оксафосфетаны, в которых неспаренный электрон локализован на экзоциклическом углеродном атоме:



В зависимости от заместителей значение a_p изменяется от 176 до 199 э. Если же атом фосфора связан с 3-алкенокси-группами, образуются циклические оксафосфолановые радикалы

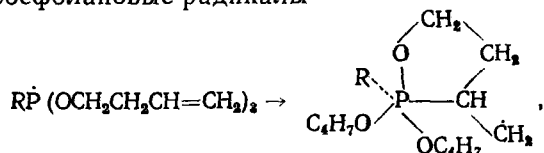


ТАБЛИЦА 1

Константы СТВ в радикалах типа *трет*-Bu-N-C(H)(Y)P(O)(OEt)₂, полученных в водно-спиртовой среде (1 : 3 по объему) при комнатной температуре

Номер	Y	a_N , э	a_P , э	a_H , э
(XLVI)	P(O)(OEt) ₂	14,2	42,1; 42,5	1,6
(XLVII)	H	16,3	45,0	10,3 (2H)
(XLVIII)	COOMe	14,3; 14,2	29,2; 28,8	2,0; 2,4
(XLIX)	COOEt	14,3; 14,3	28,7; 28,5	2,3; 2,5
(L)	COOC ₃ H ₇	14,3; 14,3	28,8; 28,4	2,4; 2,8
(LI)	COC ₆ H ₅	14,3; 14,3	22,6; 22,5	4,7; 4,8

в которых изотропная константа СТВ составляет $a_T = 127-136$ э.⁴⁵

С точки зрения конформационного анализа очень интересными оказались более или менее стабильные нитрокислые радикалы, в состав которых входят фосфорсодержащие фрагменты. Ильясов, Левин и сотр.⁴⁶, используя 2-метил-2-нитрозопропан в качестве спиновой ловушки, получили большое число таких радикалов и подробно проанализировали их спектры ЭПР. Наличие одного или двух магнитных ядер фосфора в такого рода нитроксилах приводит к появлению СТВ неспаренного электрона с этими ядрами; величина СТВ может служить критерием конформации молекул и ее зависимости от стерических и электронных эффектов заместителей. Дополнительную информацию несет значение константы СТВ с β -протоном, если таковой имеется.

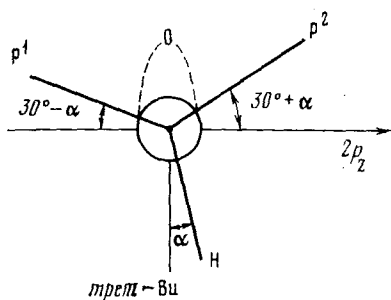


Рис. 1. Схематическое изображение одной из конформаций нитрокислого радикала (XLVI)

В табл. 1, заимствованной из работы Ильясова и сотр.⁴⁶, приведены данные ЭПР для нитрокислых радикалов с фосфорсодержащими фрагментами. Рассмотрим нитроксил (XLVI), в состав которого входят два атома фосфора. Обращает на себя внимание наличие двух отличающихся по величине констант СТВ с ядрами ³¹P и малое значение константы СТВ ($a_H = 1,6$ э) с единственным β -протоном. Эти данные согласуются с предложенной авторами⁴⁶ конформацией, которая в ньюменовской проекции имеет вид, представленный на рис. 1. Малая величина СТВ с β -протоном свидетельствует о том, что угол между направлением C—H-связи и осью $2p_z$ -орбитали неспаренного электрона близок к 90° ($\alpha \rightarrow 0$). По этой же причине разность значений констант СТВ с двумя ядрами фосфора составляет всего 0,4 э. При повышении температуры величины СТВ фосфора становятся еще ближе, однако полной эквивалентности двух ядер фосфора не удалось достигнуть вплоть до 100° С. Дальнейшее повышение температуры ограничено недостаточной стабильностью радикала.

Для фосфоннитрокислого радикала (XLVII), включающего один атом фосфора и два β -протона, наблюдается полная эквивалентность протонов даже при комнатной температуре. Можно было думать, что

эквивалентность двух протонов обусловлена свободным вращением $C(P)H_2$ -фрагмента вокруг $C-N$ -связи. Однако с этим предположением не согласуется экспериментальное значение константы $a_H^B = 10,3$ э, нижняя граница для которого составляет, согласно ⁴⁷, 13 э. Поэтому для объяснения эквивалентности β -протонов в радикале (XLVII) авторы ⁴⁶ предложили рассматривать быстрый переход между двумя конформациями, который должен приводить к усреднению СТВ с протонами H_a и H_b (рис. 2).

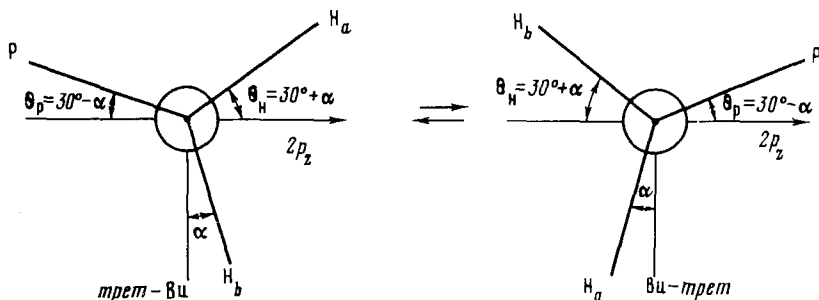


Рис. 2. Схема конформационных переходов в нитроксильном радикале (XLVII)

Обе конформации энергетически эквивалентны, и поэтому усредненное значение a_H в условиях быстрого перехода определяется простым соотношением:

$$\langle a_H \rangle = \frac{1}{2} B_2^N \rho_N^\pi (\langle \cos^2 90^\circ \rangle + \langle \cos^2 30^\circ \rangle)$$

где $B_2^N \rho_N^\pi = 26 \pm 2$ э характерно для большинства нитроксильных радикалов ⁴⁷.

Стоун и Маки ⁴⁸ развили теорию, согласно которой значения $\langle \cos^2 \theta \rangle$ связаны с величиной барьера V_0 конформационных переходов. Используя выводы этой теории, Ильясов и сотр. ^{46, 49} показали, что экспериментально найденное значение константы СТВ с β -протоном в радикале (XLVII) $a_H^B = 10,3$ э соответствует барьеру $V_0 = 2$ ккал/моль.

Для фосфонитроксидов (XLVIII) — (LI), как видно из табл. 1, наблюдается значительное уменьшение a_P по сравнению с величинами a_P для радикалов (XLVI) и (XLVII), что свидетельствует о возрастании угла (θ_P), который можно оценить по β -протонному расщеплению. Например, для нитроксидов (L) с использованием экспериментального значения $a_H^B = 2,8$ э из выражения:

$$a_H^B = \rho_N^\pi (B_0 + B_2 \langle \cos^2 \theta_H \rangle)$$

в предположении $B_0 \approx 0$ ⁵⁰ было найдено, что $\langle \theta_H \rangle = 80^\circ$ при $V_0 = 3$ ккал/моль. При этом, очевидно, $\langle \theta_P \rangle = 40^\circ$. Из выражения

$$a_P^B = \rho_N^\pi (B_0 + B_2^P \langle \cos^2 \theta_P \rangle)$$

при $B_0 \approx 0$ и $\rho_N^\pi B_2^P = 56$ э ⁴⁶ получается $a_P = 31$ э, что очень близко к экспериментально найденной величине $a_P = 28,8$ э.

Для нитроксидов (XLVIII) — (LI) при понижении температуры удалось наблюдать разделение спектров ЭПР от двух форм. Изучая зависимость концентрации обеих форм от температуры, авторы ⁴⁶ оценили

ТАБЛИЦА 2

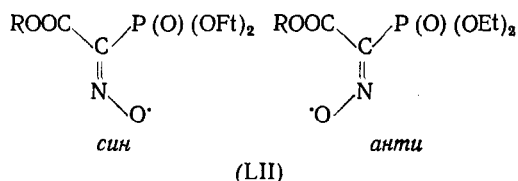
Параметры спектров ЭПР радикалов (LII)

R	Изомер	a_N	a_P	$g_{\text{изо}}$
Me	<i>син</i>	32,4	52,8	2,0038
	<i>анти</i>	32,4	8,6	2,0041
Et	<i>син</i>	32,5	52,9	2,0038
	<i>анти</i>	32,8	8,5	2,0041
Pr	<i>син</i>	32,3	53,0	2,0038
	<i>анти</i>	32,3	8,6	2,0041

разность энергий этих форм. Так, для радикалов (XLVIII) и (L) $\Delta H = -0,36$ и $-0,77$ ккал/моль соответственно.

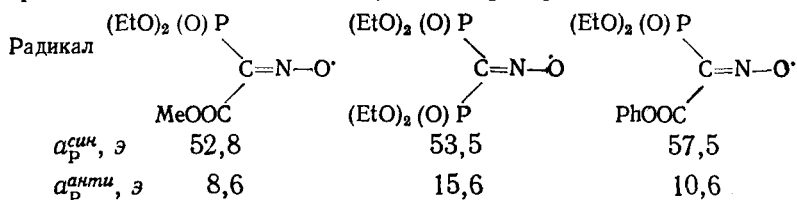
В рассмотренных выше нитроксилах неспаренный электрон локализован в основном на 2р-орбиталях атомов азота и кислорода. Угловая зависимость константы СТБ с ядром ^{31}P показывает, что передача спиновой плотности на атом фосфора происходит по механизму сверхсопряжения.

Ильясов и сотр.⁵¹ получили фосфорсодержащие иминоксильные радикалы другого типа:



Характерной чертой этих радикалов является возможность передачи спиновой плотности на атом фосфора по системе σ -связей, так как неспаренный электрон расположен в основном в σ -плоскости. На основании спектров ЭПР установлено, что в растворе радикалы (LII) находятся в виде устойчивых *син*- и *анти*-изомеров с сильно различающимися константами СТБ и g -факторами. Спектральные параметры некоторых из изученных радикалов приведены в табл. 2. Как видно из табл. 2, для *син*-изомеров наблюдается гораздо большее СТБ с ядром фосфора, чем для *анти*-изомеров. Из температурной зависимости относительных концентраций изомеров авторы⁵¹ определили, что равновесие смещено в сторону *анти*-изомера, который термодинамически более выгоден ($\Delta H = -1,1$ ккал/моль).

Интересно сопоставить влияние электронных свойств заместителей на константу СТБ с ядром фосфора в *син*- и *анти*-изомерах. С этой целью сравним значения a_P в следующих трех радикалах⁴⁹:

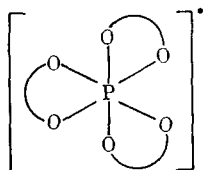


Как видно из приведенных данных, электронные свойства заместителей более сильное влияние оказывают на константы a_P в *анти*-изомерах. Поэтому можно предположить, что в этих изомерах существенный вклад в

СТВ с ядром фосфора вносят σ - π -поляризация и делокализация неспаренного электрона по σ -связям. В *син*-изомерах спиновая плотность скорее всего передается по механизму прямого перекрывания орбиталей неспаренного электрона с σ -орбиталями C—P-связи.

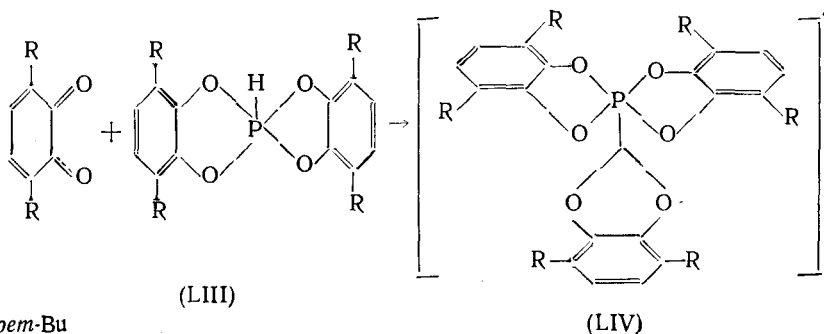
V. ТАУТОМЕРИЯ ФОСФОРАНФЕНОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

В предыдущих разделах рассмотрены радикалы, в которых свободная валентность локализована либо на гибридных орбиталях атома фосфора (фосфоранильные радикалы), либо на p -орбиталях атома углерода или кислорода, непосредственно не связанных с атомом фосфора. Здесь мы рассмотрим радикалы, в которых свободная валентность мигрирует между атомами кислорода пирокатехиновых лигандов, присоединенных к атому фосфора. В этих радикалах фосфор формально шести-координирован⁸.

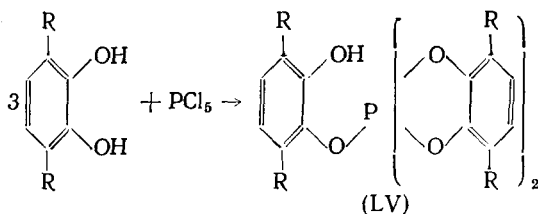


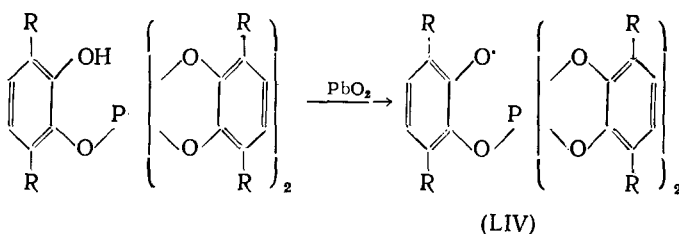
Дужка между двумя атомами кислорода обозначает различные *орто*-фениленовые группировки⁵³. Миграция свободной валентности в таких радикалах затрагивает стереохимический аспект пятивалентного фосфора (см. выше).

При фотоинициируемой реакции 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-хинона со спирофосфораном (LIII) образуется аналог фосфат-аниона (LIV), несущий не отрицательный заряд, а неспаренный электрон⁸:



Этот же свободный радикал может быть получен окислением двуокисью свинца оксиспирофосфорана (LV), который, в свою очередь, синтезируется из 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехина и пятихлористого фосфора:⁵⁸





R = *трет*-Bu

Радикал (LIV) получается также при фотоприсоединении 3,6-ди-*трет*-бутил-о-хинона к элементарному фосфору⁵³:

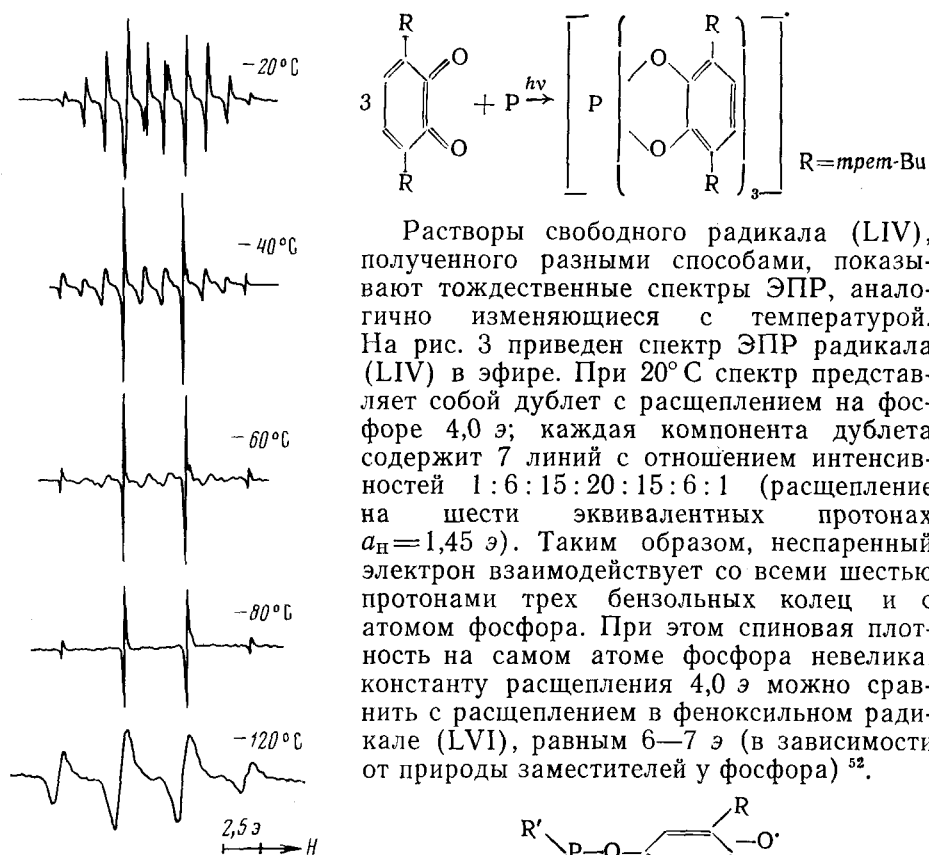
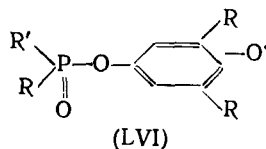
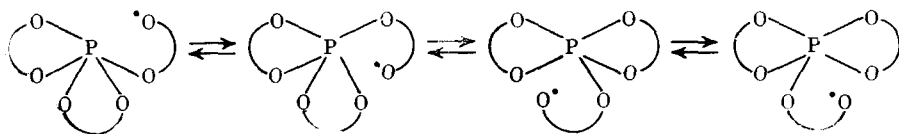


Рис. 3. Спектр ЭПР радикала (LIV) в эфире при различных температурах

R = *трет*-Bu



Следует считать, что спиновая плотность неспаренного электрона локализована в основном в пирокатехиновых фрагментах. При понижении температуры наблюдается уширение компонент и при -80°C спектр превращается в дублет триплетов (рис. 3) — дублет на фосфоре и триплет с расщеплением 4,35 э на двух протонах одного кольца^{8, 53}. Таким образом, при 20°C и выше свободная валентность «блуждает» по всем шести равноценным атомам кислорода



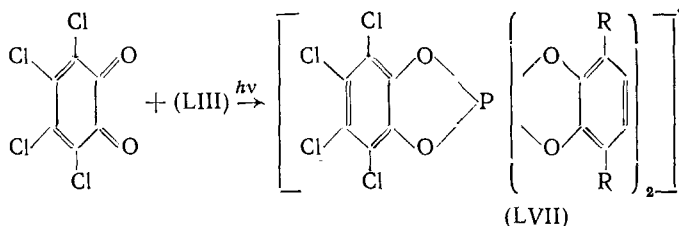
и т. д., а при низких температурах в спектрах ЭПР видно взаимодействие с протонами только одного кольца.

Температурные изменения спектра более подробно изучены в эфире⁵³. При низких температурах наблюдалось квадруплетное расщепление (два протона и атом фосфора, 1 : 3 : 3 : 1), но промежуточные спектры особенно четки и удобны для кинетического анализа обмена. Оказалось, что с понижением температуры примерно одинаково замедляется и меж- и внутрилигандный обмен; но в то время как межлигандный обмен уже «заморожен», для внутрилигандного обмена, имеющего примерно ту же собственную частоту, сохраняются спектральные условия быстрого обмена, и мы наблюдаем расщепление на двух протонов. Частота обмена равна:

$$\nu_{\text{обм}} = 3,4 \cdot 10^{12} \exp [(-4300 \pm 500)/RT] \text{ сек}^{-1}$$

Частота «блуждания» неспаренного электрона при 20° С (толуол) равна $2,2 \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1}$. Таким образом, при 20° С неспаренный электрон обегает все шесть атомов кислорода с частотой перескоков $2 \cdot 10^9$ раз в секунду.

При взаимодействии спирофосфорана (LIII) с *o*-хлоранилом при облучении также образуется радикал (LVII), имеющий формально шестикоординированный атом фосфора⁸:

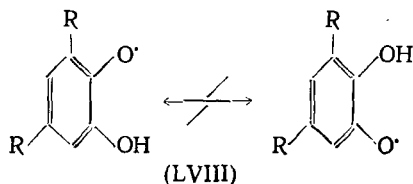


R = мет-Вu

Наличие четырех атомов хлора в одном кольце позволило предполагать, что спиновая плотность неспаренного электрона преимущественно будет сосредоточена в двух других пирокатехиновых фрагментах и на атоме фосфора. Действительно, в спектре ЭПР при -80°C наблюдается квадруплет 1 : 3 : 3 : 1 (расщепление на фосфоре и двух протонах — взаимодействие неспаренного электрона с протонами одного кольца), а при повышении температуры спектр трансформируется в дублет квинтиплетов (1 : 4 : 6 : 4 : 1), соответствующих четырем равноценным протонам. Расщепление на фосфоре равно 4,35 э, а в квинтиплете — 2,18 э*. Примечательно, что расщепление в квинтиплете в 1,5 раза больше, чем расщепление (1,45 э) в септиплете симметричного радикала (LIV). Это объясняется тем, что одна и та же спиновая плотность в первом случае распределена на шести протонах, а во втором — на четырех. Отсюда можно сделать вывод о том, что вся спиновая плотность, ранее распределенная по трем лигандам, теперь сосредоточена в двух, т. е. система является «четыреухъямной»⁸.

* Радикал (LVII) непрочен и уже при -40°C диспропорционирует, что усложняет спектр.

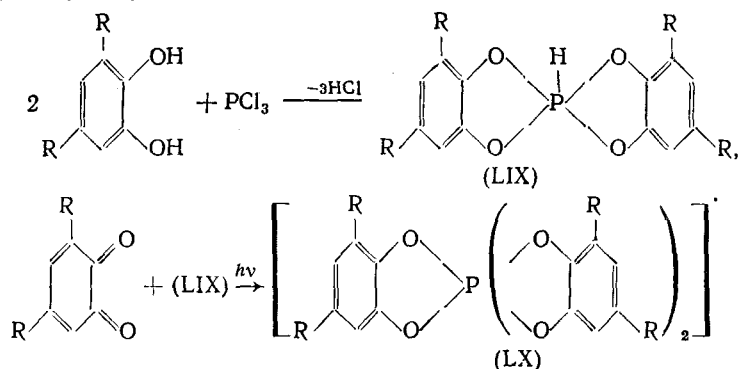
До сих пор рассматривались лишь радикалы с симметрично построенным лигандом — 3,6-ди-*трет*-бутилфенилендиокси-группой. Серия исследований была проведена с несимметричным лигандом — 3,5-ди-*трет*-бутилфенилендиокси-группой. Прежде всего, необходимо отметить, что соответствующий семихионный радикал — 4,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксил (LVIII) не обнаруживает миграции водорода или дейтерия вплоть до 200° С ⁵⁴.



R = *трет*-Bu

С нашей точки зрения, это объясняется неравноценностью атомов кислорода; именно пространственное экранирование *трет*-бутильной группой делает относительно невыгодным переход протона к атому кислорода, соседнему с *трет*-бутильной группой *. Поэтому можно было предполагать, что в «многоамных» системах, построенных с этим фрагментом, будет отсутствовать внутримолекулярный обмен.

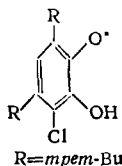
При фотоинициируемой реакции 3,5-ди-*трет*-бутил-о-хинона со спирофосфораном (LIX), полученным из 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехина и треххлористого фосфора, образуется свободный радикал (LX) с тремя 3,5-ди-*трет*-бутилфенилендиоксиглигандами ⁵⁶:



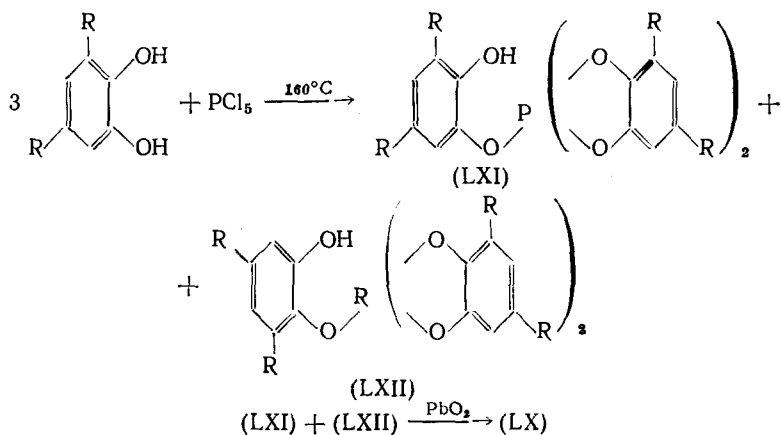
R = *трет*-Bu

Тот же радикал образуется при окислении двуокисью свинца смеси спирофосфоранов (LXI) и (LXII), полученной из 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехина и пятихлористого фосфора. При сплавлении этих реагентов образуется смесь изомеров (LXI) и (LXII); оба изомера при окислении образуют один и тот же трехлигандный радикал (LX): ⁵⁶

* Это не означает, что отсутствие симметрии радикала непременно приводит к отсутствию миграции. Так бывает только при больших энергетических различиях форм. В других случаях, например, для радикала 4,6-ди-*трет*-бутил-2-окси-3-хлорфеноксила.

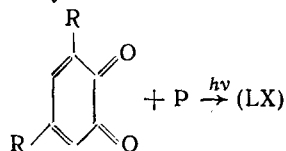


наблюдаются все признаки водородотропной таутомерии ⁵⁵ (не вырожденной!).



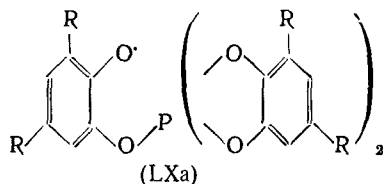
R = *трет*-Bu

Тот же радикал образуется при фотоинициируемой реакции элементарного фосфора с 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-хиноном⁵³:



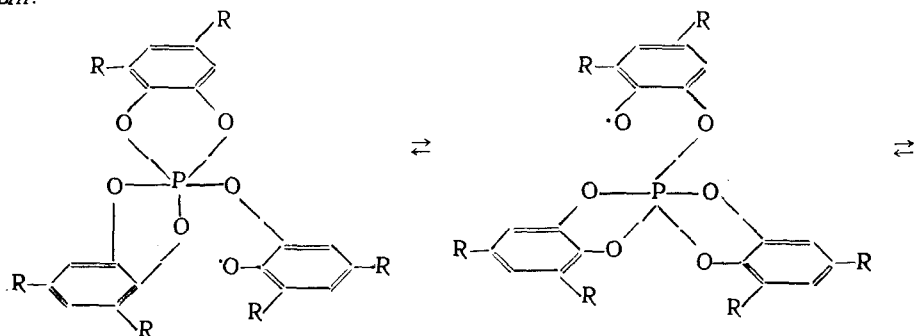
R = *трет*-Bu

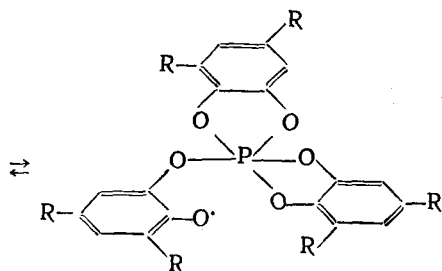
При низкой температуре (-100°C , толуол) спектр ЭПР этого радикала представляет триплет за счет равного сверхтонкого взаимодействия с протоном в положении 5 и фосфором ($a_{\text{H}}^5 = a_{\text{P}} = 4,35$ э). В этих условиях радикалу следует приписать структуру (LXa) с неспаренным электроном, локализованным на одном атоме кислорода одного лиганда:



R = *трет*-Bu

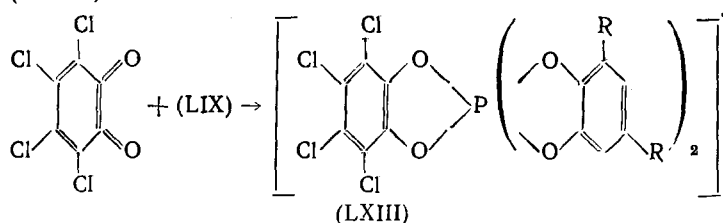
При повышении температуры наблюдается появление дополнительных широких линий, и при -40°C возникает дублет квадруплетов 1 : 3 : 3 : 1 ($a_{\text{H}} = 1,45$ э) — неспаренный электрон взаимодействует с тремя эквивалентными протонами трех бензольных колец; это система «трехъямная» — по одной яме в каждом лиганде, а обмен только межлигандный:⁵⁶





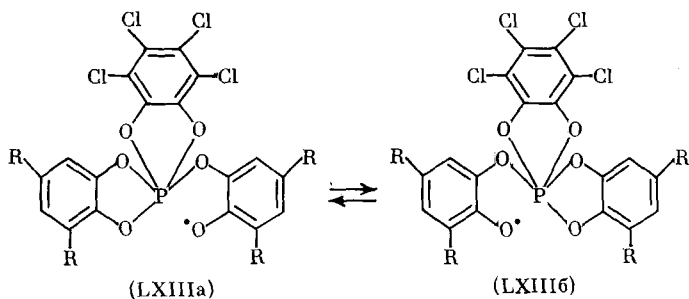
R = *трет*-Bu

Если же вместо ди-*трет*-бутил-*о*-хинона в реакции со спирофосфораном (LIX) участвует *о*-хлоранил, то возникает новый трехлигандный радикал (LXIII) ⁵⁶:



R = *трет*-Bu

Как было уже раньше отмечено, *о*-хлоранильный лиганд здесь выключен из обмена. Поэтому в спектре ЭПР при -100°C в толуоле наблюдается триплет 1:2:1 ($a_H^5 = a_P = 4,35$ э), а при -40°C — дублет триплетов 1:2:1 ($a_H = 2,17$ э). В первом случае имеется «замороженная» структура (LXIIIa) или (LXIIIb); во втором случае — быстрый межлигандный обмен с расщеплением в каждом лиганде на одном протоне:



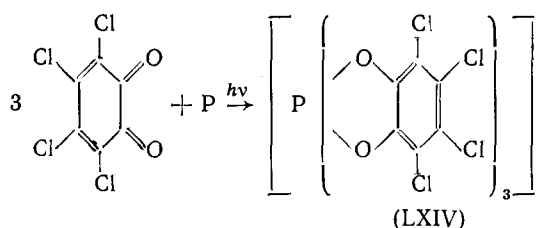
R = *трет*-Bu

В низкотемпературном спектре (расщепление на одном протоне) константа расщепления равна 4,35 э, в «двухъямной» системе при -40°C — 2,17 э, т. е. расщепление на каждом протоне в два раза меньше, а в «трехъямной» системе — 1,45 э, т. е. расщепление ровно в три раза меньше ⁵⁶.

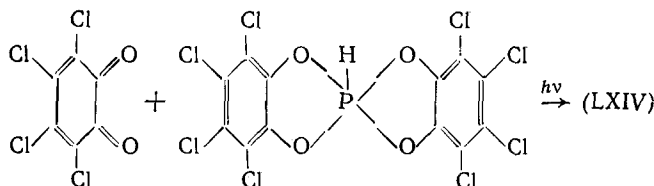
Обмен в этих радикалах относится к категории быстрых. При 20°C для «трехъямной» системы частота обмена равна $1,2 \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1}$, а для двухъямной межлигандной — $4 \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1}$ ⁵⁶. Кинетические параметры обмена, сек^{-1} , равны:

$$\begin{aligned} \nu_{\text{(LX)}} &= 4,8 \cdot 10^{12} \exp \{-(4800 \pm 500)/RT\} \text{ сек}^{-1}, \\ \nu_{\text{(LXIII)}} &= 2 \cdot 10^{14} \exp \{-(6300 \pm 500)/RT\} \text{ сек}^{-1} \end{aligned}$$

При реакции белого фосфора с *o*-хлоранилом при облучении образуется высокохлорированный трехлигандный радикал (LXIV) ⁵³:



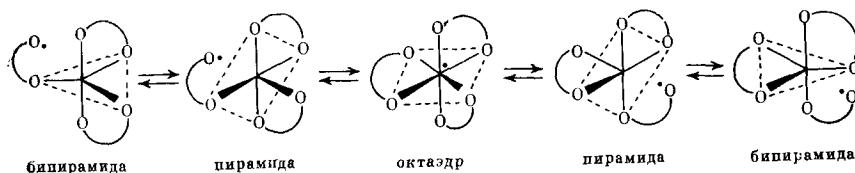
Тот же радикал образуется при фотохимической реакции *o*-хлоранила с перхлорированным спирофосфораном:



ЭПР-спектр этого радикала, естественно, содержит только один дублет с расщеплением на фосфоре 3,4 э, поскольку СТВ с ядрами хлора не проявляются. Об особенностях этого радикала ничего сказать нельзя.

Рассмотренные примеры обмена свободной валентности и связи являются реакциями внутримолекулярного радикального замещения у пятикоординированного атома фосфора, относящимися к типу «синхронных» ⁵⁷. Мгновенная структура рассматриваемых радикалов с локализацией неспаренного электрона на одном атоме кислорода представляет собой тригональную бипирамиду. Характерное для соединений пятикоординированного фосфора псевдовращение, в результате которого апикальные и экваториальные положения меняются местами, имеет широкий спектр частот, зависящий от природы заместителей в этих соединениях. В частности, для окиспирофосфоранов частоты псевдовращения $> 10^5 \text{ сек}^{-1}$, а энергетический барьер $< 8 \text{ ккал/моль}$ ¹⁰.

Таким образом, кинетическая эквивалентность внутри- и межлигандного обменов может быть неразрывно связана с псевдовращением. Когда при псевдовращении тригональная бипирамида проходит этап тетрагональной пирамиды, то с «тыла» (со стороны основания) ее атакует атом кислорода, несущий неспаренный электрон. Промежуточная октаэдрическая структура является в этом случае переходным состоянием ⁵³:



Если частота псевдовращения выше скорости внутримолекулярного обмена, то в апикальных положениях бипирамиды, или в вершине тетрагональной пирамиды (положения, подвергаемые радикальной атаке) может оказаться любой атом кислорода. Очевидно, что с этой точки зрения внутри- и межлигандный обмен должны быть неразличимы.

Однако можно предположить, что октаэдрическая конфигурация является переходным состоянием, в котором все атомы кислорода стано-

вятся эквивалентными и равновероятен отход любого из них, что согласуется с экспериментальными данными; при этом требования к высоким частотам псевдовращения бипирамиды теряют смысл. Обе концепции являются достаточно умозрительными ввиду отсутствия корректных данных по частотам псевдовращения в пятикоординационных соединениях фосфора (выше 10^5 сек^{-1}). Можно только указать, что малое значение константы СТВ на ядре фосфора и близость распределения неспаренного электрона в рассматриваемых радикалах (при «замораживании» межлигандного обмена) к таковому в семихинонных анион-радикалах сходного строения свидетельствуют о локализации неспаренного электрона практически целиком в пирокатехиновом лиганде. Это является веским доводом в пользу того, что октаэдр является переходным состоянием в рассматриваемых реакциях внутримолекулярного обмена свободной валентности и связи.

Указанный механизм определяет, по-видимому, характер обмена в радикалах, содержащих неэквивалентные и несимметричные лиганды. При этом внутри- и межлигандный обмены проявляются как результат радикальной атаки на атом фосфора и равновероятности появления свободной валентности на любом атоме кислорода (в случае симметричных и одинаковых лигандов).

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Пеньковский, Успехи химии, 44, 969 (1975).
2. P. Schipper, E. H. J. H. Jansen, H. M. Buck, Topics in Phosphorus Chemistry, 9, 407 (1977).
3. R. W. Fessenden, R. H. Schuler, J. Chem. Phys., 45, 1845 (1966).
4. W. Nelson, G. Jackel, W. Gordy, Там же, 52, 4572 (1970).
5. A. J. Colassi, J. R. Morton, K. F. Preston, Там же, 62, 2004 (1975).
6. P. J. Krusic, W. Wahler, J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 94, 6033 (1972).
7. R. W. Dennis, B. P. Roberts, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1975, 140.
8. А. И. Прокофьев, Н. А. Малышева, Н. Н. Бубнов, С. П. Солодовников, И. С. Белостоцкая, Н. Л. Комиссарова, В. В. Ершов, М. И. Кабачник, ДАН СССР, т. 229, 1396 (1976).
9. R. Luckenbach, Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinated Phosphorus and Related Elements, Stuttgart, 1973.
10. F. Ramirez, I. Ugi, Bull. soc. chim. France, 1974, 453.
11. R. S. Berry, J. Chem. Phys., 32, 933 (1960).
12. Y. I. Musher, J. Chem. Educ., 54, 94 (1974).
13. J. Higuchi, J. Chem. Phys., 50, 1001 (1969).
14. J. M. Howell, J. H. Olsen, J. Am. Chem. Soc., 98, 7119 (1976).
15. D. Griller, B. Roberts, J. Chem. Soc., Perkin Trans II, 1973, 1333.
16. G. F. Kokoszka, F. E. Brinckmann, J. Am. Chem. Soc., 92, 1199 (1970).
17. G. Bockstein, E. Jansen, H. Buck, Chem. Commun., 1974, 118.
18. A. Davies, M. Parrot, B. Roberts, Там же, 1974, 973.
19. J. W. Cooper, M. J. Parrot, B. Roberts, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1977, 730.
20. R. W. Dennis, I. H. Elson, B. P. Roberts, Там же, 1977, 819.
21. P. J. Krusic, P. Meakin, Chem. Phys. Letters, 18, 347 (1973).
22. J. W. Cooper, B. P. Roberts, J. Chem. Soc., Perkin Trans II, 1976, 808.
23. R. W. Dennis, B. P. Roberts, Там же, 1975, 140.
24. J. W. Cooper, M. J. Parrot, B. P. Roberts, Там же, 1977, 730.
25. A. G. Davies, D. Griller, B. P. Roberts, Там же, 1972, 224.
26. A. G. Davies, D. Griller, B. P. Roberts, Там же, 1972, 993.
27. A. G. Davies, R. W. Dennis, B. P. Roberts, Там же, 1974, 1101.
28. G. W. Wafts, D. Griller, K. U. Ingold, J. Am. Chem. Soc., 94, 8754 (1972).
29. W. G. Bentrude, W. A. Khan, M. Murakami, Han Van Tan, Там же, 96, 5566 (1974).
30. H. W. Tan, W. B. Bentrude, Там же, 96, 5950 (1974).
31. W. G. Bentrude, J. H. Karsis, P. E. Russek, Chem. Commun., 1969, 296.
32. R. S. Hay and B. P. Roberts, J. Chem. Soc. Perkin II, 1978, 770.
33. M. C. R. Symons, Chem. Phys. Letters, 19, 61 (1973).
34. A. R. Lyons, M. C. R. Symons, Chem. Commun., 1971, 1068.
35. A. R. Lyons, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc., Faraday Trans II, 68, 622 (1972).
36. S. P. Mishra, M. C. R. Symons, Tetrahedron Letters, 41, 4061 (1973).
37. W. Damerau, G. Lassman, Kh. Lohs, J. Magn. Res., 5, 408 (1971).

38. W. Damerau, G. Lassman, Kh. Lohs, Z. Chem., 11, 182 (1971).
39. W. Damerau, G. Lassman, Kh. Lohs, Z. Naturforsch, B25, 152 (1970).
40. G. Lassman, D. Damerau, Kh. Lohs, Там же, B24, 1375 (1969).
41. A. L. J. Beckwith, Austral. J. Chem., 25, 1887 (1972).
42. B. C. Gilbert, J. P. Larkin, R. O. C. Norman, P. M. Storey, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1972, 1508.
43. A. G. Davies, D. Griller, B. P. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 94, 1782 (1972).
44. D. Griller, B. P. Roberts, J. Chem. Soc., Perkin Trans II, 1973, 1416.
45. A. G. Davies, M. J. Parrott, B. P. Roberts, Chem. Commun, 1974, 27.
46. Я. А. Левин, А. В. Ильясов, А. Ш. Мухтаров, М. С. Скоробогатова. Теор. и эксперим. химия, 1975, 612.
47. G. Ghafelet-Letourm, H. Lemaire, R. Lenk, M. A. Marechal, A. Rassat, Bull. soc. chim. France, 1968, 3963.
48. E. W. Stone, A. H. Maki, J. Chem. Phys., 37, 1326 (1962).
49. А. Ш. Мухтаров, Канд. дисс., Ин-т органической и физической химии им. А. Е. Арбузова АН СССР, Казань, 1977.
50. Я. А. Левин, А. В. Ильясов, И. Д. Морозова, А. Ш. Мухтаров, М. С. Скоробогатова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 315.
51. А. В. Ильясов, Я. А. Левин, А. Ш. Мухтаров, М. С. Скоробогатова, Там же, 1975, 1651.
52. E. Müller, A. Rieker, K. Scheffler, A. Moosmauer, Angew. Chem., 78, 98 (1966).
53. А. И. Прокофьев, А. А. Ходал, Н. А. Малышева, Н. Н. Бубнов, С. П. Солодовников, И. С. Белостоцкая, В. В. Еришов, М. И. Кабачник, ДАН СССР, 240, 358 (1978).
54. А. И. Прокофьев, С. П. Солодовников, Н. Н. Бубнов, А. С. Масалимов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 2490.
55. А. С. Масалимов, А. И. Прокофьев, Н. Н. Бубнов, С. И. Солодовников, М. И. Кабачник, ДАН СССР, 236, 116 (1977).
56. А. И. Прокофьев, А. А. Ходал, Н. А. Малышева, Н. Н. Бубнов, С. И. Солодовников, М. И. Кабачник, ДАН СССР, т. 240, 92 (1978).
57. К. Ингольд, Б. Робертс, Реакции свободно-радикального замещения, «Мир», М., 1974.
58. И. С. Белостоцкая, Н. Л. Комиссарова, Т. И. Прокофьева, А. И. Прокофьев, В. В. Еришов, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 1222.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР, Москва