

УДК 547.717:546.18

ТРЕХЧЛЕННЫЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

Гололобов Ю. Г., Гусарь Н. И., Тарасевич А. С.

Рассмотрены методы синтеза, особенности структуры и свойства соединений с трехчленными циклами, содержащими, по меньшей мере, один атом фосфора и один атом углерода, в том числе соединений би- и трициклических.

Библиография — 76 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	787
II. Синтез	787
III. Исследование структуры и физических свойств	797
IV. Химические свойства	803

I. ВВЕДЕНИЕ

Трехчленные циклы занимают особое положение в теоретической и прикладной органической химии, вследствие особенностей гибридизации орбиталей, высокого углового напряжения и за счет этого легкости раскрытия или расширения цикла. Введение в трехчленный цикл гетероатома приводит к снижению симметрии молекулы и неравноценности углов и связей, в наибольшей степени выраженной в случае цикла, содержащего атом фосфора.

Следует отметить, что соединения с трехчленным фосфорным гетероциклом (фосфираны) изучены сравнительно мало, так как их удалось получить только в самое последнее время. Еще в монографии Кирби и Уоррена [1], английское издание которой вышло в 1967 г., сказано, что «устойчивые трехчленные циклы, содержащие фосфор, не известны, за исключением лишь элементарного фосфора P_4 . Однако они могут возникать как промежуточные продукты или в переходных состояниях...» [2, 3]. Промежуточное образование нестабильных соединений с трехчленным фосфорным циклом привлекалось для объяснения схемы получения продуктов реакций и в ряде других работ, например [4—10], синтез же относительно устойчивых фосфиранов и элементзамещенных фосфиранов и исследование их свойств описаны, как правило, только в последнее десятилетие.

В 1980 г. опубликован обзор Баудлер [11], посвященный соединениям с трехчленными циклами, состоящими только из атомов фосфора, либо из двух атомов фосфора и одного атома углерода, кремния, германия, мышьяка, бора или серы, либо из двух атомов мышьяка и одного атома фосфора, т. е. в своем большинстве относящимися к циклам неорганическим. В настоящем обзоре рассматриваются только те трехчленные фосфорные циклы, которые содержат хотя бы один атом углерода, так что его материал органично дополняет обзор [11].

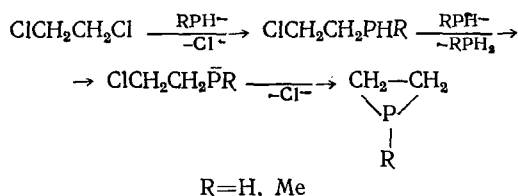
Данные о синтезе и спектрах ЯМР фосфиранов, содержащих только атомы фосфора и углерода, рассматриваются также в монографии Квина [12], посвященной Р—С-гетероциклам.

II. СИНТЕЗ

1. Циклы с трехкоординированным фосфором

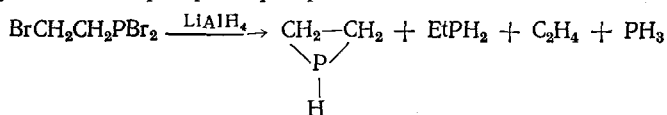
Первым среди соединений, содержащих трехчленный гетероцикл с атомом фосфора и Р—С-связью, получено наиболее простое соединение — незамещенный фосфиран. Исследуя взаимодействие α,ω -дигалогеналканов с фосфидами щелочных металлов в жидком аммиаке и рас-

считывая получить α,ω -дифосфиноалканы, Вагнер с соавт. [13, 14] неожиданно обнаружили, что при использовании 1,2-дихлорэтана образуются фосфиран или 1-метилфосфиран. По мнению авторов [14], такой ход реакции объясняется тем, что в промежуточном продукте, образующемся при замещении в дихлорэтано первого атома хлора, водород, связанный с фосфором, легко обменивается на металл при действии фосфида или метилфосфида натрия, что приводит затем к циклическим продуктам.

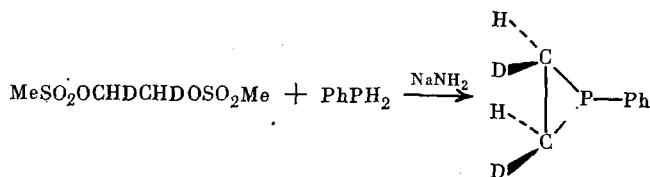


Метод Вагнера оказался общим для получения С- и Р-замещенных фосфиранов. Использование в этой реакции других 1,2-дихлоралканов и монозамещенных фосфидов натрия позволило получить ряд 1-алкил(арил)- и 2-алкилфосфиранов с выходами 25—60% [15]. По данным спектров ПМР 2-алкилфосфираны получают при этом в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров. С целью изучения свойств и установления структурных особенностей фосфиранов (см. гл. III) получены различные изотопзамещенные фосфираны. Так, взаимодействие дидейтерофосфида натрия с дихлорэтаном в жидком тридейтероаммиаке [16] или гексаметаполе [15, 17] привело к 1-дейтерофосфирану, аналогично из монодейтеро-, пердейтеродихлорэтана и дихлорэтана- ^{13}C с фосфидом натрия в жидком аммиаке синтезированы 2-дейтеро- [15, 17], 2,2,3,3-тетрадейтерофосфираны [16] и фосфиран- ^{13}C [15, 17]. Выделение фосфиранов проводили фракционной конденсацией в вакууме. Строение полученных соединений установлено на основании данных ИК-, ЯМР (^1H , ^{31}P)- и масс-спектров, а также определения молекулярного веса методом эбулиоскопии.

Своеобразным вариантом описанной выше реакции является взаимодействие 2-бромэтилдибромфосфина с алюмогидридом лития в диэтиловом эфире диэтиленгликоля. Очевидно, что в этом случае первоначально образуется соответствующий фосфин, циклизующийся затем внутримолекулярно в трехчленный цикл [14]. Помимо фосфирана при этом образуются этилфосфин, фосфин и этилен.

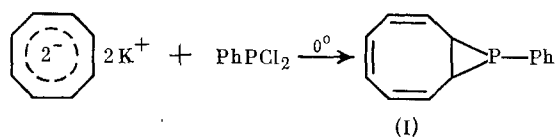


Циклизация 1,2-дизамещенных этанов возможна не только за счет отщепления галогена от атома углерода, в качестве уходящей группы может выступать также мезилокси-заместитель. Например, фенилфосфин в присутствии амида натрия взаимодействует с 1,2-дидейтеро-1,2-бис(метилсульфокси)этаном с образованием *цис*-2,3-дидейтеро-1-фенилфосфирана [18].

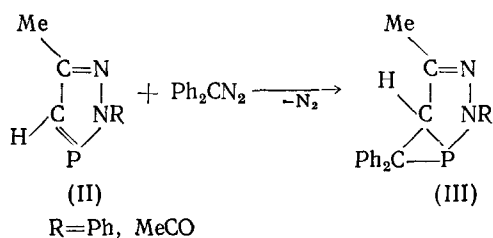


При наличии у атома фосфора легко уходящих атомов галогена фосфорное соединение может участвовать в синтезе фосфиранов в качестве электрофильной компоненты. Так, конденсацией дикалиевой соли цик-

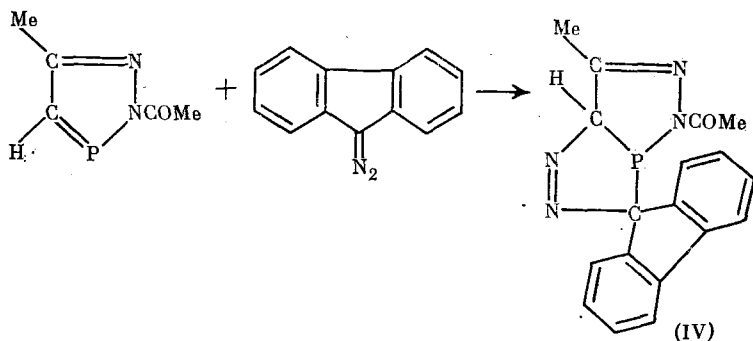
лооктатетраена с фенилдихлорфосфином в мягких условиях получен 9-фенил-9-фосфабицикло[6,1,0]нона-2,4,6-триен (I) [19, 20].



Арбузовым с соавт. недавно описан метод образования фосфиранового цикла с трехвалентным атомом фосфора, заключающийся в присоединении дифенилдиазометана к $P=C$ -связи соединений двухкоординатного фосфора [21, 22]. В этом случае атом фосфора оказывается общим для двух циклов. Получаются кристаллические вещества (III) с высокой температурой плавления, одни из самых термически стабильных соединений с фосфирановым циклом. Их строение подтверждено данными ИК- и ЯМР (1H , ^{31}P)-спектров, определением молекулярного веса и рядом превращений.

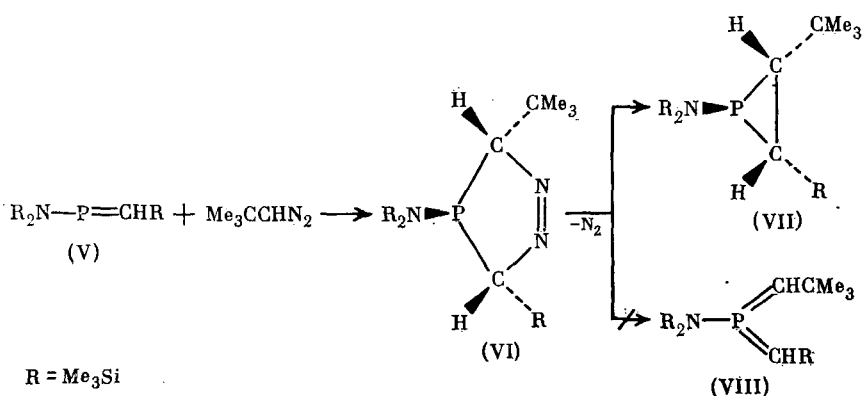


При аналогичном взаимодействии диазафосфола (II), $R=MeCO$, с 9-диазофлуореном, несмотря на варьирование условий, продукты, содержащие фосфирановый цикл, не образуются. Однако при проведении этой реакции в пентане или гексане получается с практически количественным выходом аддукт (IV), образование которого позволяет предположить, что присоединение диазоалканов к $P=C$ -связи диазафосфолов (II) происходит по механизму 1,3-циклоприсоединения, а не через карбен [23].

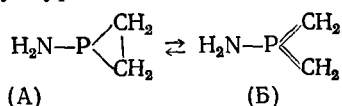


Взаимодействие 2,2-диметилдiazoproпана с нециклическим производным двухкоординированного фосфора (V) также приводит к устойчивому продукту 1,3-циклоприсоединения — 3-триметилсилил-4-[бис(триметилсилил)амино]-5-трет-бутил-1,2,4 λ^3 -диазафосфолину (VI). Однако при нагревании в вакууме от 80 до 120° диазафосфолин (VI) отщепляет азот, давая соответствующий фосфиран (VII), конфигурация которого предложена на основании спектральных данных.

При распаде диазафосфолина (VI) можно было бы предположить также возможность образования amino-бис(метилден)фосфина (VIII). Однако расчет энергетической поверхности процесса валентной изомер-

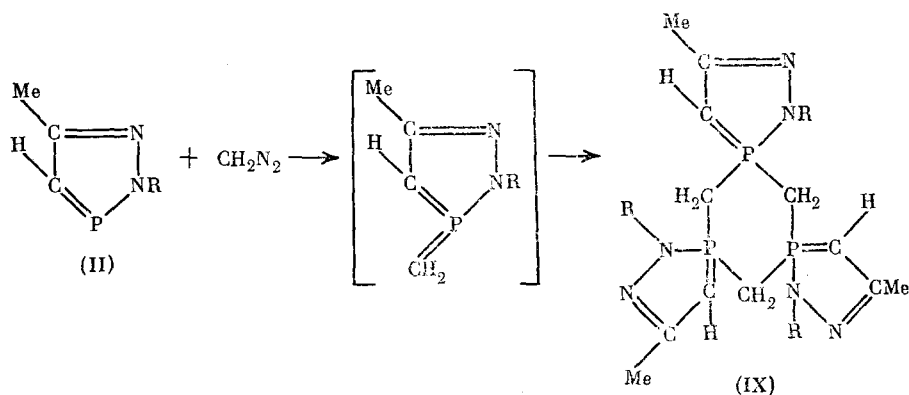


ризации модельной структуры

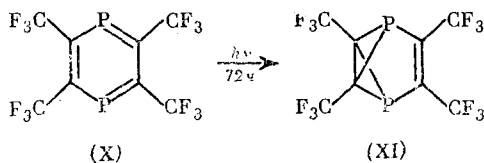


по методу МЧПДП/3 показывает, что циклическая форма (А) на 22 ккал/моль выгоднее диметенфосфиновой формы (Б), а переход А \rightleftharpoons Б имеет сравнительно высокий энергетический барьер [24].

Подобное бис(метилен)фосфинопроизводное, аналогичное соединению (VIII), по-видимому, образуется промежуточно при взаимодействии 1,2,3-диазафосфолов (II) с диазометаном, так как в результате получают не фосфираны, а тримерные соединения (IX).

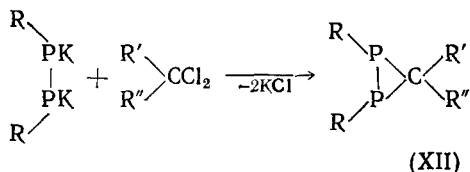


При длительном освещении 2,3,5,6-тетракис(трифторметил)-1,4-дифосфабензола (X) образуется трициклическое соединение, содержащее два фосфирановых цикла с трехвалентным фосфором — 2,3,5,6-тетракис(трифторметил)-1,4-дифосфатрицикло[3,1,0,0^{4,6}]-гекс-2-ен (XI). Это соединение является первым представителем аналогов бензвалена с гетероатомами в цикле [25—27].



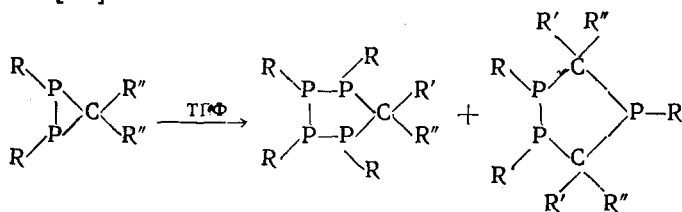
Взаимодействием дикалиевых солей симметричных диалкил(арил)дифосфинов с геминальными дихлоралканами в пентане или толуоле при -30° впервые получены трехчленные циклы с двумя атомами фосфора —

дифосфираны (XII) [11, 28, 29]. Реакцию их образования можно считать своеобразным вариантом метода синтеза фосфиранов по Вагнеру, поскольку и в этом случае происходит нуклеофильное замещение фосфид-анионом галогена у насыщенного атома углерода.

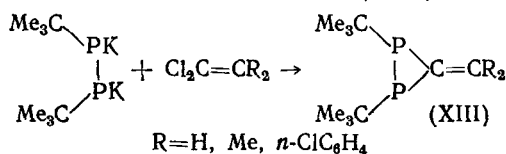


$\text{R} = \text{трет-Бу}$, $\text{R}', \text{R}'' = \text{H}, \text{Me}$; $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}', \text{R}'' = \text{Me}$

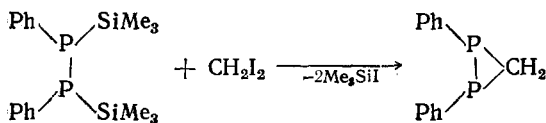
Интересно, что при проведении этой реакции в тетрагидрофуране получают не трех-, а пятичленные фосфорные гетероциклы [29], что объясняют быстрой перегруппировкой дифосфиранов в более полярном растворителе [11].



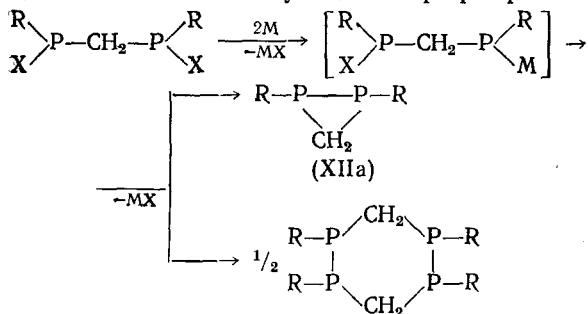
Взаимодействием 1,2-дикалий-1,2-ди-трет-бутилдифосфина с 1,1-дихлоролефинами, как и с геминальными дихлоралканами, получены дифосфираны с экзоциклической C=C-связью (XIII) [11].



Реакция 1,2-дифенил-1,2-бис(триметилсилил)дифосфина с диодметаном в тетрагидрофуране при -30° , по-видимому, также приводит к 1,2-дифенилдифосфирану [28], так как в спектре ЯМР ^{31}P появляется сигнал в соответствующей области.

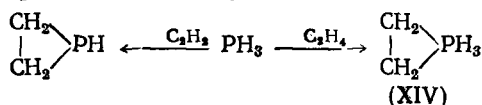


1,2-Ди-трет-бутилдифосфиран (XIIa) получен также в результате внутримолекулярной 1,3-циклизации соответствующего Р,Р-дигалогендифосфинметана при действии жидкого сплава калия с натрием при температуре от 0 до 10° (еще один вариант реакции Вагнера). Дифосфиран получается при этом в виде смеси с димером — 1,2,4,5-тетрафосфациклогексаном — и составляет 80% смеси. В аналогичной реакции Р,Р-дигалогендифосфинметана с изопропиловыми группами при атомах фосфора обнаружить дифосфиран не удалось — сразу выделяется соответствующий тетрафосфациклогексан [30].



$\text{R} = \text{трет-Бу}$

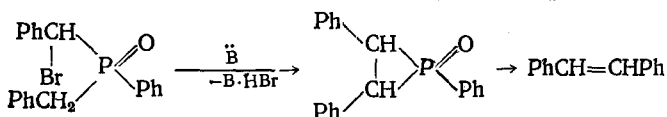
Таким образом, наиболее общими методами получения фосфиранов с трехвалентным фосфором являются различные варианты взаимодействия фосфидов щелочных металлов с соединениями, содержащими две легко уходящие группы (галоген, мезилокси) в 1,2- или 1,1-положениях, а также присоединение диазоалканов к соединениям двухкоординационного фосфора, которое использовалось также для синтеза фосфиранов с тетракоординированным фосфором и с атомом азота в фосфирановом цикле (см. стр. 796). Другие известные к настоящему времени синтезы описаны лишь на отдельных примерах. На основании анализа корреляционных диаграмм Вудварда—Хофмана предсказана теоретическая возможность осуществления еще одного метода синтеза незамещенного фосфирана, а также синтеза фосфирана с пентакоординированным атомом фосфора строения (XIV) в результате присоединения фосфористого водорода к ацетилену и этилену соответственно.



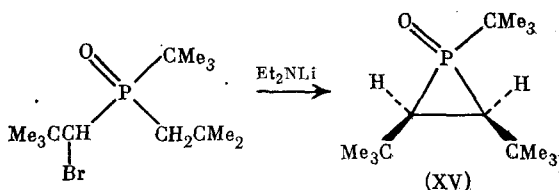
Авторы считают, что первая реакция может проходить в основном состоянии, а вторая — при фотохимическом возбуждении молекул, а также в условиях кислотного и основного катализа. Замещение атомов водорода в фосфине более электроотрицательными группами должно ухудшать энергетику образования фосфиранового цикла [31]. До настоящего времени, однако, этот синтез остается нереализованным.

2. Циклы с тетракоординированным фосфором

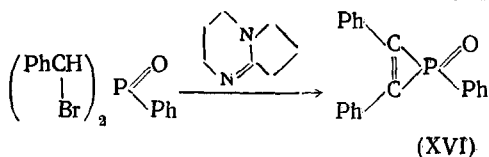
К настоящему времени описан лишь один метод синтеза оксидов фосфиранов — протекающая при действии основания 1,3-циклизация ациклических оксидов фосфинов, содержащих в α -положении одного из заместителей фосфора атом галогена, а в α -положении другого — подвижный атом водорода. Так, оксид фенилбензил- α -бромбензилфосфина образует при 1,3-элиминировании галогеноводорода оксид 1,2,3-трифенилфосфирана, разлагающуюся до смеси стереоизомеров стильбена [32].



Устойчивая оксид фосфирана *цис*-конфигурации с тремя *трет*-бутильными группами (XV) получена недавно в результате аналогичной циклизации [33, 34]. Конфигурация продукта предложена на основании данных спектров ЯМР (^1H , ^{13}C).

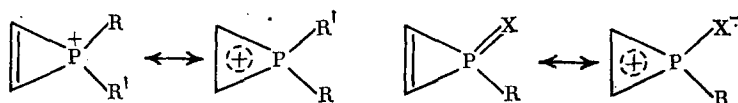


Сообщалось [32, 35], что в результате аналогичной циклизации окиси фенил-бис(α -бромбензил)-фосфина при действии 1,5-дiazобиккло[4,3,0]нон-5-ена получена оксид 1,2,3-трифенилфосфирана (XVI).

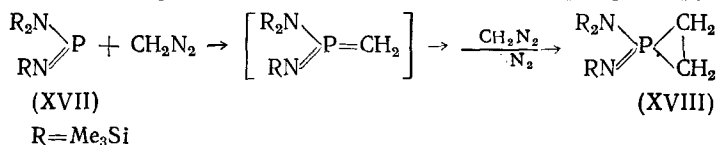


Однако в работе [36] получение этой окиси фосфирена опровергается на основании физических и спектральных характеристик продукта, полученного при повторении вышеприведенной реакции, хотя следует отметить, что ИК- и масс-спектры веществ, синтезированных двумя группами исследователей, различны.

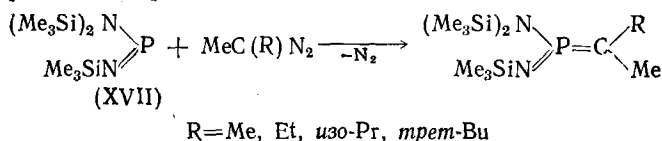
Между тем принципиальная возможность существования соединений с циклом фосфирена, образующих ароматическую систему вследствие делокализации π -электронов двойной связи по механизму $p_{\pi}-d_{\pi}$ -сопряжения, рассматривалась в работе [37], авторы которой делают вывод о существовании достаточно устойчивых солей фосфирения и окиси фосфиренов (аналогов циклопропенона).



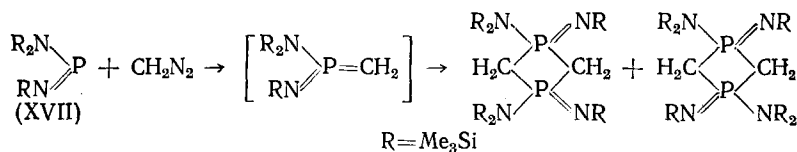
Соединения двухкоординированного фосфора с $N=P-N$ -группировкой, подобно аналогичным соединениям с группировкой $C=P-N$ (см. выше), способны вступать в реакцию с диазоалканами, хотя и по несколько иной схеме. Например, присоединение диазометана к бис(триметилсилил)амино-триметилсилилиминофосфину (XVII) приводит к 1-бис(триметилсилил)амино-1-триметилсилилиминофосфирану (XVIII) — представителю фосфиранов с экзоциклической фосфазогруппой [38].



Промежуточное образование илида с трехкоординированным фосфором подтверждается тем, что при взаимодействии amino-иминофосфина (XVII) с другими диазоалканами реакция останавливается на стадии илидов, которые оказались стабильными, как предполагают авторы [39], по стерическим причинам.

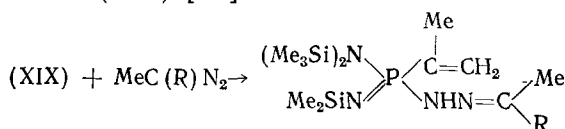


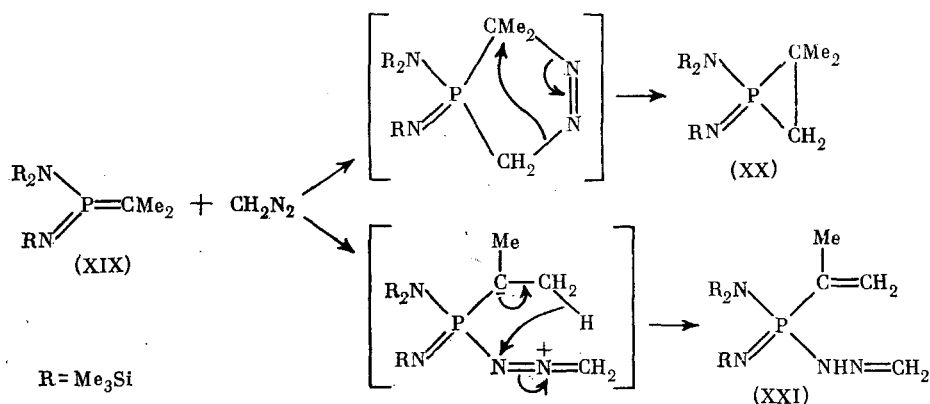
Кроме того, при некотором изменении условий реакции фосфена (XVII) с диазометаном образуется смесь изомерных дифосфетанов, являющихся циклическими димерами промежуточного фосфазоилида [40].



При присоединении диазометана к имино-метиленфосфину (XIX), как и в реакции образования (XVIII), получается соединение с фосфирановым циклом (XX), наряду с которым образуется нециклический продукт (XXI) (соотношение 7: 3) [40].

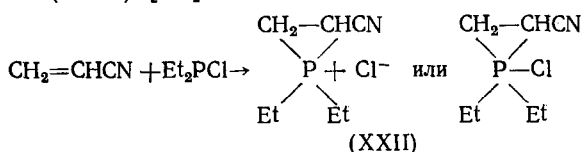
Присоединение к иминометиленфосфину (XIX) α -алкилдиазоэтанов, как и в случае (XVII), происходит без циклизации, и образуются продукты, аналогичные (XXI) [40]





3. Циклы с пентакоординированным фосфором

При присоединении диэтилхлорфосфина к акрилонитрилу получено кристаллическое, очень гигроскопичное вещество, которому на основании данных ИК- и ПМР-спектров, а также изучения продуктов гидролиза приписано строение хлорида 1,1-диэтил-2-цианфосфириана или производного пентакоординированного фосфора — 1-хлор-1,1-диэтил-2-цианфосфирана (XXII) [41].



Образование этого соединения является единичным примером реакции 1,2-присоединения хлорфосфина к активированной олефиновой связи. Однако следует указать, что при взаимодействии диэтилхлорфосфина с акриловой и метакриловой кислотами и их хлорангидридами также образуются гигроскопичные кристаллические аддукты. Являются ли эти соединения продуктами 1,2-присоединения фосфина к C=O-связи неизвестно, так как их строение не исследовалось [42].

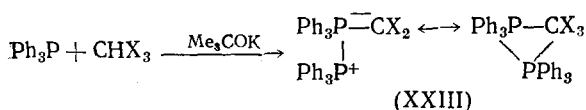
Дифенилхлорфосфин даже в присутствии пятихлористой сурьмы с акрилонитрилом не реагирует [41].

Промежуточное образование соединений с пентакоординированным фосфором, содержащих фосфирановый цикл, предполагается при реакциях 1-фенилфосфирана с 3,3,4-триметилдиоксетаном и с 3,4-бис(трифторметил)-детиленом [18, 43] (см. гл. IV).

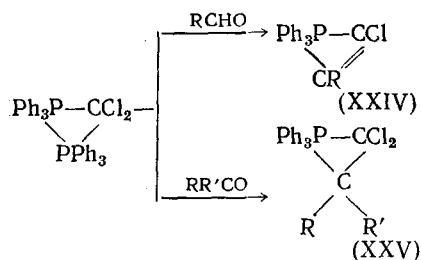
Продукты реакции триорганилфосфинов с этоксиацетиленом, возможно, содержат фосфирановый цикл с пентакоординированным фосфором [7].



При взаимодействии трифенилфосфина с хлороформом или бромформом и трет-бутилатом калия в соотношении 2:1:1 получены кристаллические продукты с высокой температурой плавления, имеющие строение дифосфиранов или бетаинов (XXIII). Реакция хлорзамещенного соединения (XXIII), X=Cl, с рядом альдегидов сопровождается отщеплением молекулы хлористого водорода и приводит к продуктам, которым приписана структура фосфиранов (XXIV). В случае бензофенона и 2-метоксибензальдегида получают соединения с насыщенным фосфирановым циклом (XXV). Строение всех этих веществ предложено на основании того, что в их ИК-спектрах имеются полосы поглощения с частотами, характерными для трехчленного фосфорсодержащего цикла [44—46].

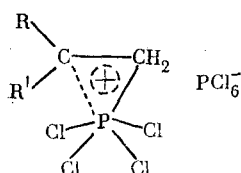


$\text{R}=\text{Ph}, \text{Pr}, 2\text{-MeC}_6\text{H}_4, 2\text{-HOCC}_6\text{H}_4, 2\text{-NO}_3\text{C}_6\text{H}_4,$
 $\text{PhCH}=\text{CH}$



$\text{R}, \text{R}'=\text{Ph}; \text{R}=\text{H}, \text{R}'=2\text{-MeOC}_6\text{H}_4$

Переходному состоянию реакций алкенов с пятихлористым фосфором приписывается строение трехцентрового эпифосфиранового катиона [47] типа:

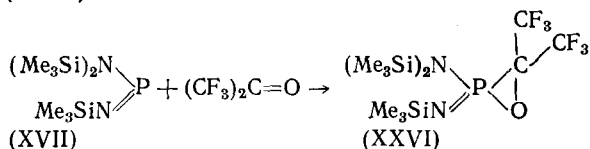


4. Элементзамещенные фосфираны

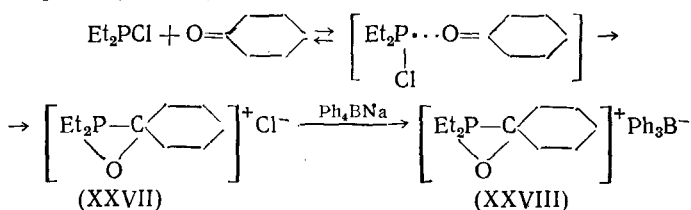
Элементзамещенные фосфираны, трехчленный цикл которых, помимо атомов фосфора и углерода, содержит также атом кислорода, серы или азота, весьма немногочисленны.

Возможность промежуточного образования нестабильных соединений с оксафосфирановым циклом допускалась при рассмотрении механизмов столь важных в химии фосфорорганических соединений реакций, как взаимодействие триалкилфосфитов с α -дикетонами [8] или с α -галогенкетонами [9].

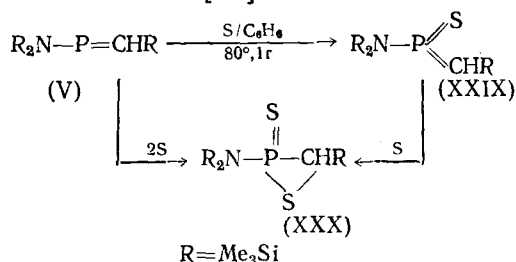
Первое стабильное производное оксафосфирана (XXVI) получено лишь недавно [48] в результате присоединения гексафторацетона к аминоксифосфину (XVII). Как и в реакции с диазометаном, во взаимодействии с гексафторацетоном участвует только атом фосфора соединения (XVII).



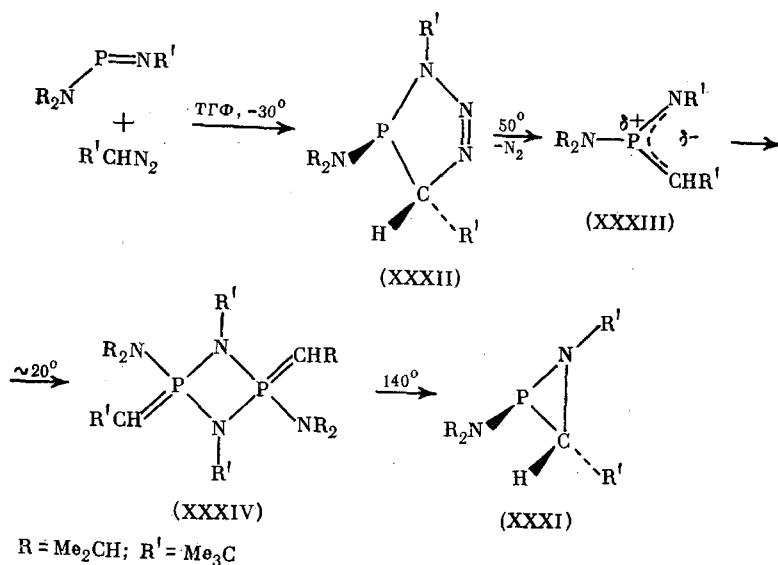
Нестабильный на воздухе кристаллический продукт, имеющий строение соли замещенного оксафосфирирования (XXVII), выделен из смеси продуктов взаимодействия диэтилхлорфосфина с циклогексаноном. Более стабильная соль оксафосфирирования (XXVIII) получена при обмене аниона в хлориде (XXVII) [49].



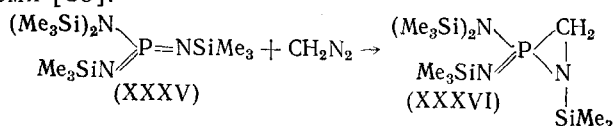
При присоединении эквивалентного количества серы к аминотетрафосфину (V) получается соответствующая тииоокись (XXIX) наряду с небольшим количеством тиафосфирана (XXX), охарактеризованного данными спектров ЯМР на ядрах водорода, фосфора, углерода и кремния; преимущественное образование тииоокиси (XXIX) указывает на то, что замыкание тиафосфиранового цикла происходит в результате присоединения серы к $P=C$ -связи тииоокиси, а не исходного фосфина (V). Фосфин (V) с двумя эквивалентами серы образует с количественным выходом тиафосфиран (XXX), являющийся первым представителем этой гетероциклической системы [50].



Взаимодействие диизопропиламино-*трет*-бутилиминофосфина с 2,2-диметилдiazoproпаном приводит, в конечном счете, к 1,3-ди-*трет*-бутил-2-диизопропиламиноазафосфиридину (XXXI). Образование (XXXI) завершает цепь превращений промежуточных веществ, имеющих строение (XXXII), (XXXIII) и (XXXIV), которые выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы данными спектров ЯМР (1H , ^{13}C , ^{31}P) [51].

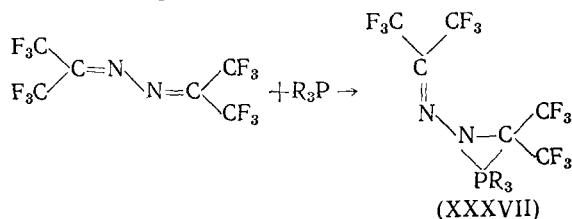


В отличие от $P=N$ -связи аминотетрафосфина (XVII), содержащего двухкоординированный фосфор, аналогичная связь амино-дииминофосфина (XXXV), имеющего трехкоординированный фосфор, способна к 1,2-присоединению диазометана, в результате чего образуется азафосфиридин (XXXVI), устойчивый в отсутствие влаги практически неограниченное время [38].



Присоединение производных фосфористой кислоты к гексафторацетоназину происходит только по одной $C=N$ -связи, образуя термически

стабильные азафосфиридины (XXXVII) с пентакоординированным атомом фосфора. Их строение предложено на основании данных ИК-, ЯМР (^{19}F , ^{13}C)- и масс-спектров [52].



$\text{R}=\text{MeO}, \text{EtO}, \text{Me}_2\text{N}$

III. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Структура соединений с трехчленным циклом, содержащим фосфор, представляла очевидный интерес для химиков, поэтому определение параметров структуры таких соединений было начато почти сразу же после получения фосфирана и его первых гомологов.

В работе [17] исследованы микроволновые спектры фосфирана, фосфирана- ^{13}C , *цис*- и *транс*-2-дейтерофосфиранов и 1-дейтерофосфирана, что позволило определить значения длин связей и величины углов в молекуле фосфирана, приведенные в табл. 1.

Дипольный момент фосфирана равен 1,12 Д.

Методом рентгенографии определена структура кристаллического 2,6,6-трифенил-4-метил-1-фосфа-2,3-диазабицикло[3,1,0]-гекс-3-ена (III), $\text{R}=\text{Ph}$, содержащего фосфирановый цикл в сочетании с 1,2,3-диазафосфолановым [54]. Найдено, что конфигурация атома фосфора в этом соединении искаженная пирамидальная, а плоскость трехчленного цикла составляет с практически плоским пятичленным угол в $108,4^\circ$. Длины связей $\text{P}-\text{C}$ и величина угла при атоме фосфора в таком фосфирановом цикле оказались несколько большими приведенных в табл. 1.

Сравнение с диметилфосфином, который является ациклическим аналогом фосфирана и характеризуется значениями $r(\text{P}-\text{C})=1,853 \text{ \AA}$, $r(\text{P}-\text{H})=1,445 \text{ \AA}$, $\alpha(\text{CPC})=99^\circ 12'$, $\alpha(\text{HPC})=96^\circ 30'$ [55], показывает, что замыкание цикла приводит к уменьшению валентных углов при атоме фосфора и соответствующему удлинению его эндоциклических связей. Этот эффект обуславливает рост *p*-характера в связях атома фосфора и *s*-характера его неподеленной электронной пары. Действительно, независимая оценка *s*-характера гибридной АО фосфора в связи $\text{P}-\text{N}$ по величине константы спин-спинового взаимодействия $^1J_{\text{HP}}$ дает для фосфирана величину 5,3%, что ниже соответствующего значения для Me_2PH (6,5%) [17].

В соответствии с этим в работе [33] отмечено, что образование фосфиранового цикла с фосфорильной группой сопровождается уменьшением спин-спинового взаимодействия в эндоциклических связях $\text{P}-\text{C}$ и

ТАБЛИЦА 1

Длины связей (r , \AA) и углы (α , град) в циклопропане и его гетероаналогах XC_2H_4 [53]

Связь или угол	X					
	CH_2	NH	O	SiH_2	PH	S
$r(\text{C}-\text{C})$	1,510	1,480	1,472	1,520	1,502	1,492
$r(\text{C}-\text{H})$	1,088	1,082	1,082	1,081	1,093	1,078
$r(\text{C}-\text{X})$	1,510	1,488	1,436	1,826	1,867	1,819
$r(\text{X}-\text{H})$	1,088	1,000	—	1,480	1,428	—
$\alpha(\text{CXC})$	60,0	60,0	61,4	49,2	47,4	48,5
$\alpha(\text{HCH})$	115,1	116,7	116,6	120,0	114,4	116,0
$\alpha(\text{C}-\text{CH}_2)$	150	159,4	159,5	143,9	149,5	151,7
$\alpha(\text{HXC}_2)$	117,6	112,0	—	120,0	95,7	—
$\alpha(\text{XCC})$	60,0	60,2	59,2	65,4	66,3	65,8

сдвигом сигнала в спектре ЯМР³¹P в сильное поле. Частота валентных колебаний связи P=O при этом повышается.

Интересной особенностью молекулярной структуры фосфирана является то, что *цис*-атом водорода метиленовой группы находится на 0,035 Å дальше от атома фосфора, чем *транс*-атом водорода, а угол между СН-связью и плоскостью цикла на 2,2° больше в случае *цис*-атома [17]. С целью выяснения причины этого явления проведено изучение методом микроволновой спектроскопии *цис*- и *транс*-2-метилфосфиранов [56]. И в этом случае заместитель у углеродного атома в *цис*-изомере несколько более удален от атома фосфора, чем в *транс*-изомере, однако барьеры внутреннего вращения в этих изомерах различаются несущественно, что трудно совместимо с возможным взаимодействием через пространство между протоном у фосфора и заместителями у углеродных атомов фосфиранового цикла. Невелика и разница свободных энергий изомерных 2-метилфосфиранов ($\Delta F_{200\text{ К}} = 0,13$ ккал/моль; F ниже в случае *транс*-изомера), являющаяся мерой стабильности изомерных форм. Это также указывает на отсутствие значительного взаимодействия через пространство. В то же время из анализа изменения матрицы плотности, полученной расширенным методом Хюккеля с самосогласованием по зарядам [57], следует, что в процессе инверсии фосфорной пирамиды участвуют все атомы молекулы фосфирана, в том числе и метиленовые протоны. Это свидетельствует о наличии явного взаимодействия последних с протоном при фосфоре. Оценка барьера инверсии по изменению орбитальных заселенностей дала величину 39,9 ккал/моль, что гораздо больше аналогичного значения для азиридина и хорошо согласуется с обычно наблюдаемыми высокими барьерами в ациклических соединениях фосфора.

Расчет барьеров пирамидальной инверсии специально параметризованным полуэмпирическим методом ППДП/2 без учета *d*-орбиталей дал для фосфирана еще более высокое значение — 80,4 ккал/моль. Включение инвертируемого центра в малый цикл приводит к повышению барьера инверсии вследствие соответствующего роста *s*-характера неподеленной электронной пары гетероатома. Показано, в частности, что величина барьера растет в ряду следующих соединений фосфора: триметилфосфин < 1-метилфосфолан < 1-метилфосфетан < фосфиран [58].

Молекула фосфирана предоставляет прекрасную возможность для наблюдения валентных колебаний связи C—P—C в малом напряженном цикле и влияния этого цикла на частоту колебаний P—H-связи. В работе [16] сообщается об исследовании ИК-спектров фосфирана, 1-дейтеро- и 2,2,3,3-тетрадейтерофосфирана в газовой фазе и спектра КР фосфирана в жидкой фазе. Идентификация наблюдаемых полос сделана на основании сдвигов частот в дейтерированных производных, данных по поляризации линий КР контуров ИК-полос в газовой фазе и характеристических групповых частот. К симметричным колебаниям связей P—C в цикле фосфирана отнесены две полосы: 598,1 и 656,7 см⁻¹ соответственно. Они смещены в низкочастотную область по сравнению с аналогичными валентными колебаниями в диметилфосфине (664 и 710 см⁻¹).

К валентным колебаниям связи P—H в спектре газообразного фосфирана была отнесена полоса 2291,4 см⁻¹, учитывая, что в диметилфосфине аналогичная полоса наблюдается в области 2290 см⁻¹, авторы работы [16] делают вывод о незначительности влияния трехчленного цикла на частоту этих колебаний. В то же время деформационные колебания связи P—H в газовой фазе (769 и 680,4 см⁻¹) проявляются при более низких частотах, чем это известно для аналогичных ациклических соединений фосфора. Для диметилфосфина, например, соответствующая полоса находится в области 1146 см⁻¹ [59].

В отличие от этиленимина, у которого частота внеплоскостных деформационных колебаний связи P—H больше частоты соответствующих плоскостных колебаний, в фосфиране наблюдается обращение этой последовательности для аналогичных колебаний связи P—H [60]. При-

чиной этого несомненно являются меньшие валентные углы при гетероатоме в фосфиране (см. табл. 1), в результате чего стерические затруднения при выходе гетероатомного протона из плоскости симметрии гораздо меньше, чем при деформациях в этой плоскости.

Барьер инверсии фосфирана, оцененный на основе рассчитанного силового поля молекулы, составляет 33 ккал/моль [60].

В приближении: жесткий ротатор — гармонический осциллятор, для фосфирана были вычислены термодинамические функции [60]. Их значения заметно отличаются от величин, полученных в работе [61] в аналогичном приближении, но на основе несколько отличающегося от изложенного выше отнесения полос в ИК-спектрах фосфирана и родственных ему молекул [62].

Исследование методом спектроскопии ЯМР ^{31}P [14] показало, что спектр фосфирана состоит из дублета с центром при -341 м. д. относительно 80%-ной фосфорной кислоты. Химический сдвиг фосфора оказался, таким образом, самым высокопольным из сообщенных для фосфинов. Величина константы спин-спинового взаимодействия $^1J_{\text{PH}} = 155$ Гц необычайно мала. Каждая компонента дублета расщепляется сложным образом вследствие взаимодействия с метиленовыми протонами. В работе приводится также качественное описание протонного спектра ЯМР.

Спектры ЯМР ^{31}P замещенных фосфиранов дают дополнительное свидетельство их конфигурационной стабильности. В работе [15] существование *цис*- и *транс*-изомеров 2-этилфосфирана доказывается наличием в спектре двух дублетов с разными химическими сдвигами и слегка отличающимися константами спин-спинового взаимодействия $^1J_{\text{PH}}$. Отмечается также более высокопольный характер химических сдвигов ^{31}P и большая их чувствительность к структурным изменениям в замещенных фосфиранах по сравнению с аналогичными вторичными и третичными фосфинами.

В работе [63] приведены значения химического сдвига в спектре ЯМР ^{13}C и констант спин-спинового взаимодействия для 1-фенилфосфирана. Обсуждается изменение этих величин с увеличением числа эндоциклических C—C-связей и при раскрытии цикла.

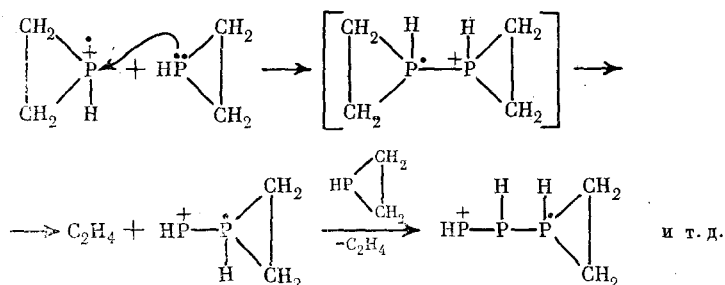
Описаны результаты масс-спектрометрических исследований различных типов фосфиранов: с трех- и четырехкоординированным фосфором, дифосфиранов, элементзамещенных фосфиранов и других [15, 29, 64]. Во всех случаях спектры содержат пики молекулярных ионов, являющиеся в случае монозамещенных фосфиранов с трехвалентным фосфором наиболее интенсивными. Фрагментация незамещенного фосфирана и 1-дейтерофосфирана, по мнению авторов работы [15], начинается, по-видимому, с последовательного отщепления атомов водорода, связанных с углеродными атомами, тогда как P—H- или P—D-связи остаются незатронутыми. Введение в молекулу метильных заместителей нарушает предпочтительность фрагментации [15]. В масс-спектрах всех фосфиранов с одним атомом фосфора в цикле и элементзамещенных фосфиранов содержится пик фрагмента, образующегося при разрыве обеих эндоциклических связей фосфора. Фрагментация 3,3-дизамещенных 1,2-ди-*трет*-бутилдифосфиранов происходит путем отщепления *трет*-бутильных групп и замещения их протоном с последовательным образованием ионов $(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9)^+$ и $(\text{M}-2\text{C}_4\text{H}_9)^+$ [29].

Масс-спектр и ионно-молекулярные реакции фосфирана и его смесей с аммиаком, дейтеро-, дидейтеро- и тридейтероаммиаком изучались также методом спектрометрии ионного циклотронного резонанса [64]. Подтверждено (см. также [29]), что наиболее интенсивными первичными ионами являются молекулярный ион (M^+) , ионы, образующиеся при отщеплении протонов от углеродных атомов $(\text{M}-2\text{H})^+$ и $(\text{M}-3\text{H})^+$, а также ион с m/e 45 $(\text{PCH}_2^+$ или $\text{HPCN}^+)$. Среди вторичных ионов нет преобладающего, как в случае ациклических метилфосфинов, а образуется несколько ионов в примерно равном соотношении. Другой особенностью фосфирана, найденной при изучении влияния дав-

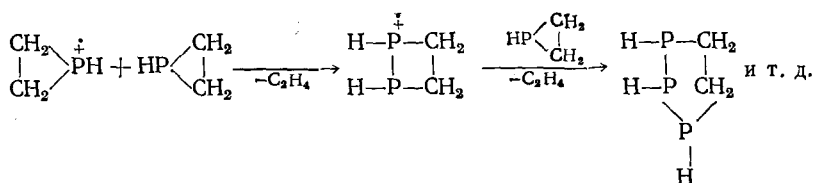
ления (10^{-4} — 10^{-6} мм рт. ст.) на соотношение ионов, оказалось резкое снижение относительного содержания молекулярного иона при повышении давления (в случае метилфосфинов величина давления практически не сказывается на содержании молекулярного иона).

Ионно-молекулярные реакции фосфирана протекают в основном по трем направлениям.

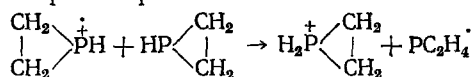
а) Перенос Р—Н-фрагмента от фосфирана к молекулярному иону с выделением этилена и образованием ионов $R(PH)_n^+$ (где R — фосфиранил-1, $n=1-3$), имеющих открытую фосфорную цепь или, более вероятно, являющихся циклическими соединениями с большими циклами, образующимися за счет внедрения РН-групп в цикл:



или

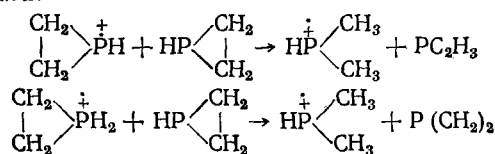


б) Образование протонированных ионов:

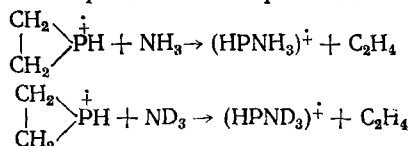


Определение константы скорости этой реакции показывает, что протонирование фосфирана протекает намного медленнее, чем аналогичная реакция диметилфосфина ($k=0,54$ и $1,4 \cdot 10^{-7}$ л·моль $^{-1}$ с $^{-1}$ соответственно). Наличие трехчленного цикла оказывает замедляющее действие на скорость реакции (см. гл. IV).

в) Распад цикла:

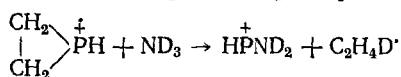


При реакции аммиака и дейтероаммиака с молекулярным ионом фосфирана при энергии электронов 11 эВ также происходит перенос РН-фрагмента, причем этот процесс не сопровождается дейтерообменом.



Аналогично протекают реакции с NHD_2 и NH_2D .

При энергии электронов ~ 15 эВ и выше происходит дополнительное отщепление протона или дейтерия, например:



На основании того, что молекулярный ион фосфирана, как и нейтральная молекула, претерпевает РН-перенос, сделан вывод, что в молекулярном ионе сохраняется циклическая структура.

Взаимодействие фосфирана с ионом PH_3^+ также осуществляется как РН-перенос с образованием иона $\text{P}_2\text{H}_4^{2+}$.

Относительная стабильность циклических ониевого ионов $\text{C}_2\text{H}_4\text{X}^+$ изучалась в работе [65]. Исследование равновесия $\text{C}_2\text{H}_4\text{X}^+ + \text{HY} \rightleftharpoons$

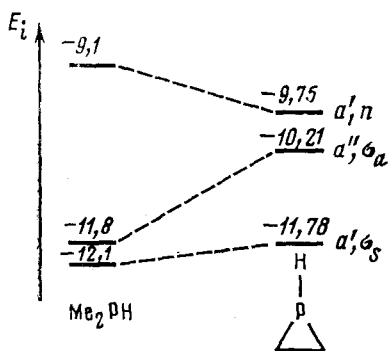


Рис. 1

Рис. 1. Корреляционная диаграмма орбитальных энергий (в эВ) трех высших заполненных МО диметилфосфина и фосфирана [66]

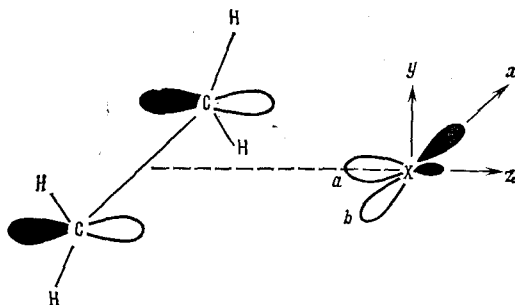
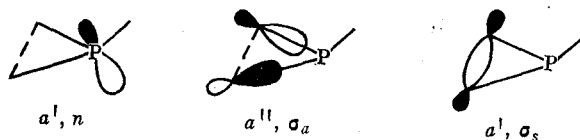


Рис. 2

Рис. 2. Гетероцикл XC_2H_4 в виде донорно-акцепторного комплекса $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{X}$

$\rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4\text{Y}^+ + \text{HX}$ методом ионного циклотронного резонанса позволило составить ряд повышающейся относительной стабильности ионов для следующих значений X: $\text{OH} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{CN}$, $\text{PH}_2 < \text{NH}_2$.

Большой интерес для исследователей представляет эффект влияния углового напряжения в фосфиране на его электронные свойства. Плодотворным оказалось изучение основности и потенциалов ионизации фосфирана в сравнении с диметилфосфином. В работе [66] экспериментальные фотоэлектронные спектры этих соединений обсуждаются на основе квантовохимических расчетов *ab initio*. Трем первым потенциалам ионизации в фосфиране и диметилфосфине соответствует удаление электронов с высших заполненных МО a' -, a'' - и a' -симметрии. Орбиталь (n) с наиболее высокой энергией характеризуется преобладающим вкладом неподеленной электронной пары атома фосфора, а две следующие — антисимметричной (σ_a) и симметричной (σ_s) комбинациями p -орбиталей атомов углерода (рис. 1).



Образование цикла вызывает понижение энергии n -МО на 15,4 ккал/моль. Стабилизация этой МО в значительной степени объясняется повышенным s -характером неподеленной электронной пары атома фосфора в трехчленном цикле. С уменьшением угла $\text{C}—\text{P}—\text{C}$ усиливается отталкивание электронов в σ -связях $\text{P}—\text{C}$. Соответствующий сдвиг электронной плотности от P к C делает атом фосфора более положительным, что также способствует стабилизации n -МО. Симметричная комбинация π_{CH_2} -орбиталей двух метиленовых групп является более связывающей, чем симметричная комбинация π_{CH_3} -групп в диметилфосфине. Поэтому сверхсопряжение в фосфиране меньше дестабилизирует n -МО, чем в диметилфосфине.

Более низкоэнергетические σ_a - и σ_b -орбитали локализованы в основном на атомах углерода. Упомянутый выше сдвиг электронной плотности от атома Р к С при уменьшении угла С—Р—С должен дестабилизировать обе эти орбитали. Сближение атомов углерода усиливает как антисвязывающее, так и связывающее взаимодействие между ними. В результате наиболее дестабилизированной оказывается σ_a -МО, в то время как энергетический уровень σ_b -МО почти не меняется.

Сродство фосфирана к протону на 23,2 ккал/моль ниже, чем у диметилфосфина [66]. Это объясняется тем, что, по сравнению с ненатянутым тетраэдрическим атомом фосфора в солях фосфония, угловое напряжение в протонированном фосфиране гораздо больше, чем в его ациклическом аналоге. Значительную роль играет также повышенный s -характер неподеленной электронной пары атома фосфора в фосфиране и смещение электронной плотности на связях Р—С от атома Р к С.

Фотоэлектронная спектроскопия в сочетании с полуэмпирическими квантовохимическими расчетами использовалась для изучения электронной структуры в трехчленных гетероциклах, содержащих более одного атома фосфора [67].

Исследователей интересовал, естественно, вопрос об особенностях структуры и физических свойств фосфирана в сравнении с другими известными трехчленными гетероциклами, производными элементов II и III периодов таблицы Менделеева. Из табл. 1 видно закономерное уменьшение длины С—С-связи с ростом атомного номера элемента в пределах каждого периода. Этот эффект объясняется в работе [68] на основе представления гетероцикла XC_2H_4 в виде донорно-акцепторного комплекса этилена C_2H_4 в основном состоянии и фрагмента Х в валентном состоянии с конфигурацией $(np_x)^2(np_z)^0$ эндоциклического гетероатома ($n=2$ или 3) (рис. 2).

Ослабление С—С-связи осуществляется путем передачи электронной плотности с заполненной b -орбитали фрагмента Х (плоскость симметрии yz) на вакантную π^* -орбиталь C_2H_4 и с заполненной π -орбитали C_2H_4 на вакантную a -орбиталь Х. Степень такой передачи определяется в основном энергетическими уровнями a - и b -орбиталей Х. Расчет этих уровней методом *ab initio* МО ССП позволил удовлетворительно объяснить даже неравномерность укорочения С—С-связи внутри каждого периода.

Расчет некоторых параметров о структуре трехчленных гетероциклов, в том числе фосфирана и иона фосфирования, проведенный методом МПДП без учета d -орбиталей, использовался Дьюаром с соавт. [69] для составления рядов « π -комплексности» этих циклов. Авторы этой работы высказали мнение, что соединения XC_2H_4 , в зависимости от электроотрицательности и других свойств Х, могут составлять непрерывный ряд, на одном конце которого располагаются «классические» трехчленные циклы типа циклопропана, а на другом — π -комплексы типа олефин — переходный металл. В последних внутримолекулярный перенос электронной плотности с C_2H_4 на Х намного превышает обратный. На основании расчета нескольких критериев оценки « π -комплексного характера» соединений XC_2H_4 составлены ряды в соответствии с уменьшающейся « π -комплексностью» гетероциклов. Так как соединения с $X=PH$, SiH_2 оказались в самом конце такого ряда, даже после CH_2 , то фосфиран и силиран следует отнести к наиболее характерным «классическим» трехчленным циклам, в которых доминирующим является электронный перенос с Х на C_2H_4 .

В работе [53] показано, что длина связи С—С в трехчленном гетероцикле определяется, главным образом, передачей электронной плотности с b -орбитали Х на π^* -орбиталь этилена. Увеличение электроотрицательности Х уменьшает эффект такой передачи. В результате связь С—С укорачивается, а угол β между осью этой связи и нормалью к любой из плоскостей CH_2 увеличивается. Из соответствующих квантовохимических расчетов видно, что заселенность перекрывания связи С—С при этом возрастает, а связи Х—С — уменьшается.

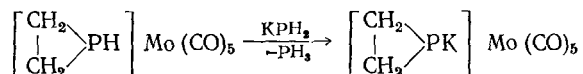
Несколько работ посвящено расчетам еще не полученных, гипотетических молекул, содержащих трехчленный фосфорный цикл, в частности, спироциклических соединений с узловым атомом фосфора. Качественное рассмотрение взаимодействия *p*-орбиталей углеродных атомов с *d*-орбиталями атома фосфора в симметричных соединениях с двумя взаимно перпендикулярными циклами [70] позволило сделать вывод о стабильности некоторых таких систем. Аналогичные системы рассмотрены количественно в работе [71], где методом МЧПДП/3 с минимизацией полной энергии рассчитаны геометрия и теплоты образования отдельных спиросоединений. Относительная неустойчивость этих соединений объясняется высоким энергетическим уровнем высшей заполненной МО и, следовательно, большой реакционной способностью по отношению к электрофилам. Стабилизация может быть достигнута присоединением электроноакцепторных групп к центральному атому. Включение в расчет 3*d*-орбиталей атома фосфора значительно понижает уровень высшей заполненной МО, увеличивая тем самым стабильность всей бициклической системы.

Таким образом, исследование особенностей структуры и физических свойств соединений, содержащих фосфирановый цикл, продолжается на основе всех современных экспериментальных и расчетных методов.

IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1. Кислотность фосфирана и его производных

Поскольку прямые измерения кислотности Р-незамещенных фосфиранов не проводились, выводы о низкой подвижности атома водорода, связанного с фосфором, могут быть сделаны лишь на качественном уровне на основании попыток проведения обменных реакций. При действии на фосфиран калия в жидком аммиаке или метиллития в эфире не происходит выделения водорода. Не идет обменная реакция и с фосфидом калия в диметилловом эфире. Такой обмен происходит, однако, в комплексе фосфирана с карбонилем молибдена — пентакарбонилфосфиранмолибдене(0), — причем выделяется около 80% рассчитанного количества фосфористого водорода [72].



Данные спектров ПМР показывают, что в растворе фосфирана в метаноле не происходит быстрого обмена атома водорода при фосфоре на протоны метанола [14].

Таким образом, в этом отношении фосфиран не отличается от ациклических вторичных фосфинов [73].

2. Основность фосфирана и его производных

Немногочисленные данные, имеющиеся в литературе, указывают на то, что атом фосфора в трехчленном цикле значительно менее основен, чем в ациклических фосфинах и чем атом азота в таком же цикле.

Например, расчетные данные по потенциальным энергиям атомных взаимодействий [57] показывают, что электронная плотность свободной пары электронов фосфора в фосфиране в значительно большей степени, чем электронная плотность азота в этиленимине, делокализована на углеродные атомы цикла. Только 62,3% электронной плотности свободной пары электронов локализовано на атоме фосфора, в отличие от 76,3% — на атоме азота этиленимина.

Такого рода делокализация еще больше в 1-метилфосфиране, в котором на фосфоре остается только 57,1% электронной плотности свободной пары, и авторы работы [57] высказывают предположение, что это соединение должно быть самым слабым основанием среди рассмотренных ими соединений (кроме вышеуказанных изучены еще 1-метил- и

1-хлорэтиленимины), если основность коррелируется с локализацией электронной плотности на гетероатоме.

Сравнение свойств гетероатома в фосфиране и других трехчленных циклах, содержащих атомы элементов второго и третьего периодов (C, N, O, S, Si), на основании данных квантовохимических расчетов по методу ППДП [53] показало, что с увеличением атомного номера элемента происходит систематическое повышение отрицательного заряда на гетероатоме в каждом периоде и его снижение в каждой группе периодической системы. Так, на атоме фосфора фосфирана отрицательный заряд значительно меньше, чем на атоме азота этиленимина (+0,109 и -0,167 соответственно) и атоме серы в тиране (-0,103), но больше, чем на атоме кремния в силиране (+0,316).

Снижение основности гетероатома при переходе от нециклических соединений к трехчленным гетероциклам является общим свойством, как показывает изучение основности циклов с N-, O-, S- и P-гетероатомами, а также диметильных ациклических соединений этих элементов (Me_2NH , Me_2O , Me_2S и Me_2PH) методом ионного циклотронного резонанса [66]. Снижение сродства к протону объясняется повышением s-характера орбитали свободной пары электронов гетероатома и перераспределением электронной плотности на связи C—X, а также повышением угловых напряжений при протонировании, так как при этом должен произойти переход от угла в пирамиде к углу в тетраэдре. Влияние углового напряжения является доминирующим фактором в случае фосфирана, имеющего наименьший угол C—X—C. При переходе от диметилфосфина к фосфирану наблюдается особенно резкое падение основности (разница в сродстве к протону составляет в этом случае 23,2 ккал/моль, а для N-, O-, S-аналогов — только 3—5 ккал/моль).

3. Раскрытие трехчленного цикла

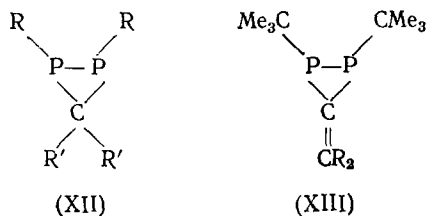
а) Термолиз фосфиранового цикла

Высокое циклическое напряжение, являющееся характерным свойством циклов с тремя и четырьмя звеньями, проявляется и в случае фосфиранов, цикл которых раскрывается с большей или меньшей легкостью, в зависимости от валентности фосфора и природы заместителей.

Простейший фосфиран термически неустоек и уже при комнатной температуре при хранении без растворителя полностью разлагается за 24 ч, образуя этилфосфин (15%), этилен (6%) и вязкую нелетучую жидкость. В метаноле при комнатной температуре разложение происходит медленно [14].

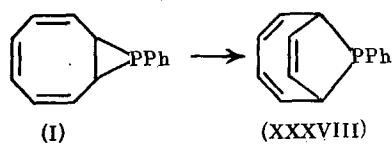
Известные в настоящее время дифосфираны с трехвалентным фосфором обнаруживают склонность к димеризации с образованием 1,2,4,5-тетрафосфациклогексанов. Термическая устойчивость дифосфиранов этого типа зависит от объема заместителей и заметно повышается уже при замене атомов водорода при эндоциклическом углероде на метильные группы. Так, вывод об образовании гетероцикла (XII), $\text{R}=\text{Ph}$, $\text{R}'=\text{H}$, и при взаимодействии 1,2-дифенил-1,2-бис(триметилсилил)-дифосфина с диоксидом метана при -30° сделан лишь на основании появления в спектре ЯМР ^{31}P реакционной смеси слабого сигнала с химическим сдвигом, характерным для атома фосфора в трехчленном цикле, тогда как соединение (XII), $\text{R}=\text{Ph}$, $\text{R}'=\text{Me}$, получается при -30° с выходом около 10% и устойчиво в бензоле при этой температуре в течение нескольких дней [28]. Еще более устойчивые дифосфираны (XII, $\text{R}=\text{трет-Бу}$) могут быть перегнаны в вакууме при температуре около 30° без разложения. Однако, если дифосфиран (XIIa) димеризуется при комнатной температуре в чистом виде за несколько часов (в растворе медленнее, при -78° димеризация прекращается [29, 30], то (XII), $\text{R}=\text{трет-Бу}$, $\text{R}'=\text{Me}$, при комнатной температуре сохраняется в инерт-

ном газе месяцами и может быть кратковременно нагрет без видимого разложения даже до 200°; на воздухе оба последних соединения быстро окисляются, не воспламеняясь [29]. Получить же дифосфиран (XII, R=изо-Pr, R'=H) не удается вообще — сразу выделяется шестичленный димер [30].

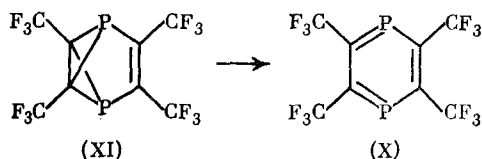


Аналогичная закономерность наблюдается и в случае дифосфиранов с экзоциклической C=C-связью (XIII). Метилendifосфиран (XIII, R=H) начинает разлагаться в реакционной смеси уже при -60°, так что удалось получить его только с 70%-ной чистотой, тогда как его аналоги с метильными или *n*-хлорфенильными группами сравнительно устойчивы и выделены в чистом виде высоковакуумной перегонкой или фракционной кристаллизацией [11].

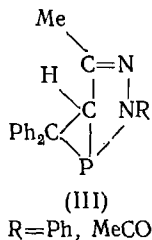
Бициклический фосфиран с конденсированными циклами — 9-фенил-9-фосфабицикло[6,1,0]нона-2,4,6-триен (I) — может храниться в инертной атмосфере при охлаждении в течение года почти без изменений, но при повышении температуры происходит расширение трехчленного цикла с образованием 9-фенил-9-фосфабицикло[4,2,1]нона-2,4,7-триена (XXXVIII), выделенного с высоким выходом [19, 20].



При нагревании или освещении ртутной лампой низкого давления ($\lambda=2537$ Å) фосфорного аналога бензвалена (XI), устойчивого при комнатной температуре, происходит его обратное превращение в производное 1,4-дифосфабензола (X) в результате сигматропной перегруппировки (в гексафторбензоле при 198° полупериод превращения составляет около 75 мин [25, 27]).

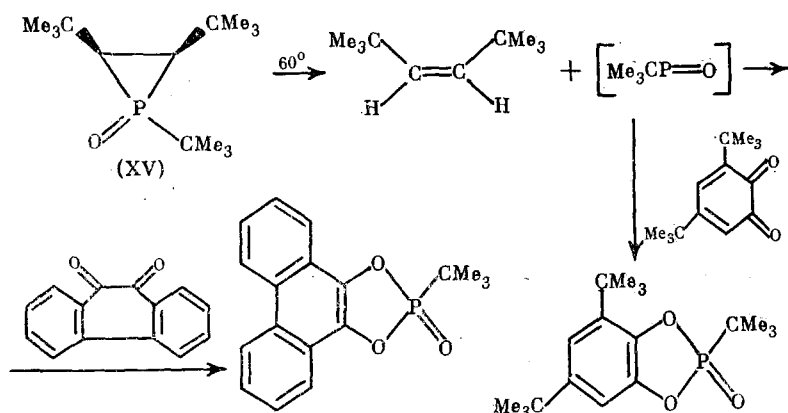


Замечательной термической устойчивостью, несмотря на наличие трехвалентного фосфора в трехчленном цикле, обладают производные 1-фосфа-2,3-диазабицикло[3,1,0]гекс-3-ена (III), плавящиеся без разложения при 135 и 145° [21].

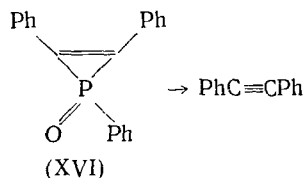


В поисках количественного подхода к проблеме сравнительной стабильности трехчленных циклов XC_2H_4 ($\text{X}=\text{CH}_2, \text{O}, \text{NH}, \text{PH}, \text{PH}_3, \text{S}$) группа румынских исследователей [31] рассчитала по аддитивной схеме, используя табличные значения энергии связей, энтальпии дециклизации указанных соединений по нескольким направлениям и нашла, что цикл с $\text{X}=\text{PH}_3$ имеет наибольшую положительную энтальпию дециклизации, т. е. производные фосфирана с пятивалентным фосфором, еще не полученные ко времени опубликования этой работы, должны быть устойчивы к термическому размыканию цикла. Экспериментальные данные показывают, что устойчивость циклов зависит от структурных особенностей каждого конкретного соединения.

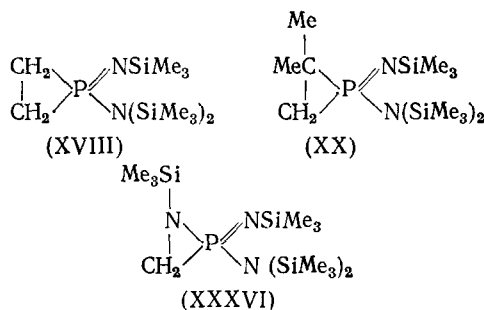
Например, окись *цис*-1,2,3-три-*трет*-бутилфосфирана (XV) устойчива при комнатной температуре, но разлагается при нагревании в пердейте-робензоле при 60° , образуя с количественным выходом *цис*-2,2,5,5-тетраметилгекс-3-ен, то есть термолиз протекает стереоспецифично. Второй продукт распада — нестабильную окись *трет*-бутилфосфинидена с двухкоординированным атомом фосфора — не удается зафиксировать, проводя термолиз окиси (XV) в присутствии 1,2-*бис*(триметилсилил)ацетилена, 2,3-диметилбутадиена, диацетила, бензила или *N*-(2,2-диметилпропилиден)-*трет*-бутиламина, но в присутствии 9,10-фенантренина, получена с выходом 50% окись 2-*трет*-бутилфенантрено[9,10-*d*]-1,3,2-диоксафосфола, а в присутствии 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона образуется с количественным выходом окись 2,4,6-три-*трет*-бутилбенз-1,3,2-диоксафосфола, что подтверждает образование частицы с двухкоординированным атомом фосфора [32].



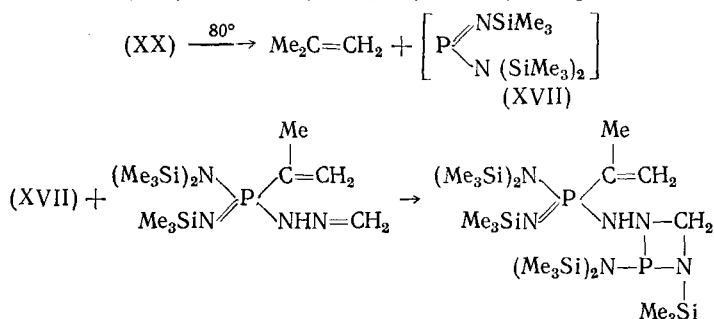
1-Оксо-1,2,3-трифенилфосфирен (XVI) аналогично расщепляется при 120° в вакууме (10^{-5} — 10^{-6} мм рт. ст.), образуя дифенилацетилен [35].



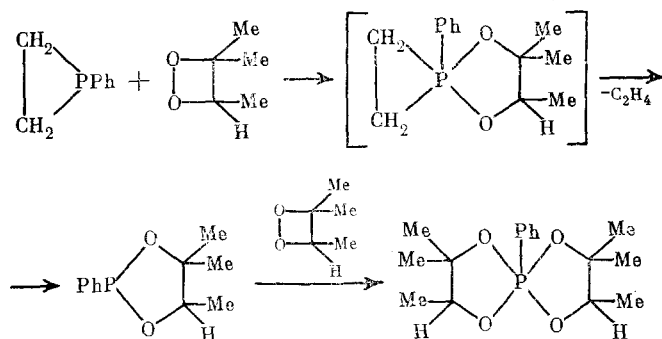
На примере фосфиранов с экзоциклической фосфазогруппой и объемистыми заместителями явственно просматривается положительное влияние стерического экранирования молекулы на термическую устойчивость цикла. Так, 1-[*бис*(триметилсилил)амино]-1-триметилсилилиминофосфиран (XVIII), незамещенный в 2- и 3-положениях, довольно быстро разлагается при комнатной температуре [38], тогда как его аналог с двумя метильными группами в 2-положении (XX) [40] и азафосфиридин (XXXVI) с объемистой триметилсилильной группой у эндоциклического атома азота [38] при комнатной температуре устойчивы.



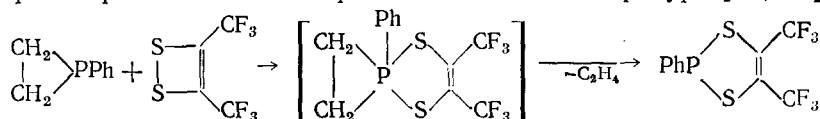
При нагревании до 80° фосфиран (XX) разлагается на 2-метилпроп-1-ен, охарактеризованный данным ИК-спектра, и аминоинофосфин (XVII), который вступает в дальнейшие превращения в результате присоединения ко второму продукту, образующемуся при синтезе (XX).



В спироциклических фосфоранах с пентакоординированным фосфором трехчленный фосфорный цикл термически малоустойчив. Например, в реакции 1-фенилфосфирана с 2,3,3-триметилдиоксетаном спироциклический фосфоран удается обнаружить при -80° с помощью спектров ЯМР ^{31}P . При указанной температуре спектр реакционной смеси не изменяется в течение двух недель, однако при повышении температуры происходит выделение этилена, а сигнал, отнесенный к резонансу ядра фосфора в фосфоране с трехчленным фосфорным циклом, исчезает [43].



При обработке 1-фенилфосфирана 3,4-бис-(трифторметил)-дитиетеном при -78° получены только этилен и 2-фенил-4,5-бис(трифторметил)-1,3,2-дитиафосфолен, т. е. распад промежуточного спироциклического фосфорана происходит даже при этой низкой температуре [18, 74].

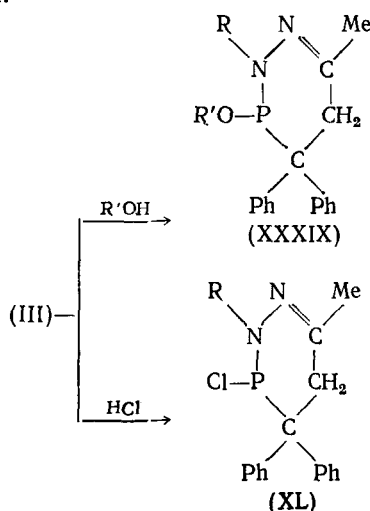


Распад протекает по согласованному, а не двухстадийному механизму, так как при использовании в этой реакции *цис*-2,3-дидейтеро-1-фенилфосфирана получается 1,2-дидейтероэтилен, содержащий преимущественно *цис*-изомер (95 : 5) [18].

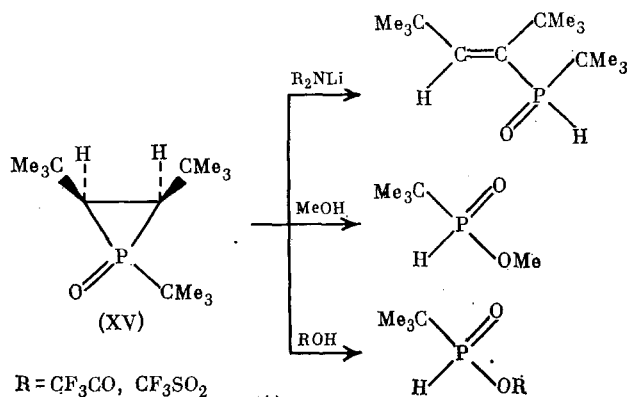
б) Раскрытие цикла при действии химических реагентов

Фосфирановый цикл незамещенного соединения быстро разрушается кислотными и щелочными агентами. Уже при пониженных температурах фосфиран быстро разлагается хлористым водородом, образуя 90% этилена, 20% фосфористого водорода, 5% этилфосфина и желтое твердое вещество, являющееся в основном полимерным гидридом фосфора [14]. При взаимодействии с сернистым ангидридом при 0° также образуются этилен и полимерный продукт [75]. Взаимодействие фосфирана с калием в жидком аммиаке приводит, в результате разрушения цикла, к смеси анионов ряда фосфинов. Разрыв цикла фосфирана происходит и при действии метиллития в эфире [72].

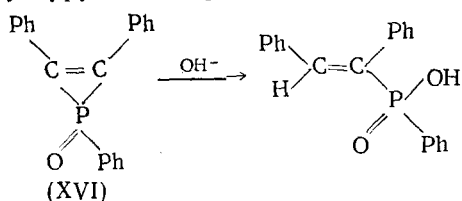
При нагревании со спиртами или при действии хлористого водорода разрывается также трехчленный цикл производных 1-фосфа-2,3-дизабицикло[3,1,0]гекс-3-ена (III), и образуются моноциклические соединения (XXXIX) и (XL) [22]. При этом происходит разрыв той P—C-связи, подход к которой реагента, по-видимому, связан с меньшими стерическими препятствиями.



Окись *цис*-1,2,3-три-*трет*-бутилфосфирана (XV), напротив, очень устойчива при комнатной температуре в концентрированной соляной кислоте, трифторуксусной и трифторметилсульфокислоте, а также в концентрированных водных щелочах, и лишь медленно разлагается диэтиламидом или пиперидидом лития с образованием окиси *трет*-бутил-(1,2-ди-*трет*-бутилвинил)фосфина [34]. В кипящем метаноле окись (XV) превращается за 20 ч в монометилловый эфир *трет*-бутилфосфонистой кислоты [33], при термоллизе в трифторуксусной или трифторметилсульфокислоте — в соответствующие ангидриды (XLI) [76].



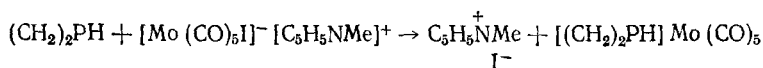
Гидролиз окиси 1,2,3-трифенилфосфирена (XVI) водным раствором гидроокиси натрия до фенил-(1,2-дифенилвинил)-фосфиновой кислоты подтверждает структуру этого производного фосфирена [35].



Хлорид 1,1-диэтил-2-цианфосфирания превращается при гидролизе в трудноразделимую смесь окиси диэтил-(2-цианэтил)фосфина и диэтилфосфиновой кислоты [41].

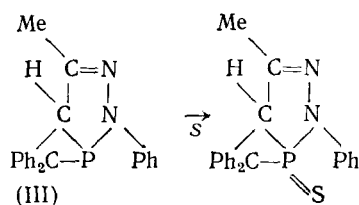
4. Реакции, протекающие с сохранением фосфиранового цикла

При взаимодействии фосфирана с N-метилпиридиниевой солью пентакарбонилиодмолибдена получается комплексное соединение молибдена с фосфираном в качестве одного из лигандов — пентакарбонилфосфиранмолибден(0).

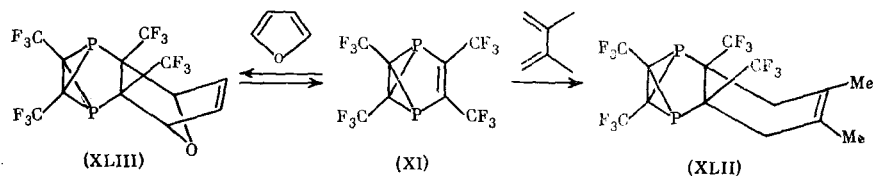


Фосфиран способен вытеснять из комплексных соединений молибдена и другие лиганды: например, из пентакарбонилнорборнадиен- и трикарбонилциклогексатриенмолибдена(0) получаются соответственно тетракарбонилбис(фосфиран)молибден(0) и трикарбонилтрис(фосфиран)молибден(0). Комплексные соединения охарактеризованы данными ЯМР (^1H , ^{31}P)-спектров [72].

С сохранением трехчленного цикла протекает и присоединение серы к производному 1-фосфа-2,3-диазацикло[3,1,0]гекс-3-ена (III), в результате которого получен первый представитель фосфирана с P—S-связью [22].



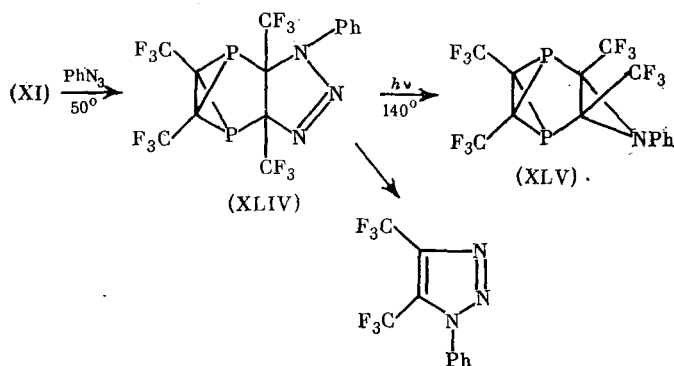
Фосфорный аналог бензвалена (XI) способен вступать в реакцию Дильса — Альдера в качестве диенофила, образуя, например, с 2,3-диметилбутadiеном аддукт (XLII), которому, по аналогии с аддуктом, полученным из бензвалена, приписана *экзо*-конфигурация. С фураном получается равновесная смесь исходного (XI) и аддукта (XLIII).



При растворении этого аддукта в *n*-пентане получается раствор, спектр ЯМР ^{19}F которого обнаруживает присутствие соединения (XI), причем при 70° равновесие устанавливается очень быстро.

Фенилазид также присоединяется к двойной связи трициклического соединения (XI), в результате чего образуется аддукт (XLIV) с дополнительным триазилиновым циклом, который при фотолизе или нагрева-

нии при 140° выделяет азот и переходит в дифосфабензваленоазиридин (XLV); методом спектроскопии ЯМР ^{19}F показано, что наряду с соединением (XLV) при этом получается также исходный (XI). При хроматографировании на силикагеле происходит распад аддукта (XLIV) с образованием 1-фенил-4,5-бис(трифторметил)триазола [27].



* * *

Химия гетероциклических соединений фосфора в настоящее время переживает период интенсивного развития. В приведенном материале рассмотрены результаты работ по изучению трехчленных фосфорорганических гетероциклов. Представляет интерес рассмотреть синтез и свойства четырехчленных фосфорсодержащих гетероциклов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кирби А., Уоррен С. В кн.: Органическая химия фосфора. М.: Мир, 1971, с. 355.
2. Aksnes G. Acta Chem. Scand., 1960, v. 14, p. 1475.
3. Alexander B. H., Hafner L. S., Garrison M. V., Brown J. E. J. Org. Chem., 1963, v. 28, p. 3499.
4. Burns P., Carozzi G., Haake P. Tetrahedron Letters, 1972, p. 925.
5. Романенко В. Д., Товстенко В. И., Робенко Л. А., Марковский Л. Н. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 233.
6. Fry A. J., Chung Ling. Tetrahedron Letters, 1976, p. 645.
7. Торгомян А. М., Овакимян М. Ж., Инджикян М. Г. Арм. хим. ж., 1979, т. 32, с. 288.
8. Ogata Y., Yamashita M. J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 4670.
9. Borowitz I. J., Anselm M., Firstenberg S. J. Org. Chem., 1967, v. 32, p. 1723.
10. Торгомян А. М., Овакимян М. Ж., Инджикян М. Г. Арм. хим. ж., 1980, т. 33, с. 63.
11. Baudler M. Pure and Appl. Chem., 1980, v. 52, p. 755.
12. Quin L. D. In: The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus. New York: John Wiley and Sons, 1981, p. 176.
13. Wagner R. I. Пат. США 3086053 (1957); С. А., 1963, v. 59, 10124.
14. Wagner R. I., Freeman L. V. D., Goldwhite H., Rowsell D. G. J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 1102.
15. Chan S., Goldwhite H., Keyzer H., Rowsell D. G., Tang R. Tetrahedron, 1969, v. 25, p. 1097.
16. Mithcell R. W., Kuzma L. J., Pirkle R. J., Merritt J. A. Spectrochim. Acta, 1969, v. 25A, p. 819.
17. Bowers M. T., Beaudet R. A., Goldwhite H., Tang R. J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 17.
18. Denney D. B., Shih Li Shang, Ibid., 1974, v. 96, p. 317.
19. Katz T. J., Nicholson C. R., Reilly C. A. Ibid., 1966, v. 88, p. 3832.
20. Turnblom E. W., Katz T. J. Ibid., 1973, v. 95, p. 4292.
21. Арбузов Б. А., Дианова Э. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 6, с. 1453.
22. Арбузов Б. А., Дианова Э. Н., Самитов Ю. Ю. Докл. АН СССР, 1979, т. 244, с. 1117.
23. Арбузов Б. А., Дианова Э. Н., Шарипова С. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, № 5, с. 1113.
24. Niecke E., Schoeller W. W., Wilbrecht D.-A. Angew. Chem., 1981, B. 93, S. 119.
25. Kobayashi Y., Fujino S., Hamana H., Kumadaki I., Hanzawa Y. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 8511.
26. Kobayashi Y., Fujino S., Hamana H., Kumadaki I., Hanzawa Y. Heterocycles, 1978, v. 9, p. 98.

27. Kobayashi Y., Fujino S., Hamana H., Hanzawa Y., Morita S., Kumadaki I. J. Org. Chem., 1980, v. 45, p. 4683.
28. Baudler M., Carlsohn B. Z. Naturforsch., 1977, B. 32 B, S. 1490.
29. Baudler M., Saykowski F. Ibid., 1978, B. 33 B, S. 1208.
30. Приценко А. А., Новикова З. С., Луценко И. Ф. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 689.
31. Vilceanu R., Simon Z., Chiriac A. Rev. roum. chim., 1973, v. 18, p. 1353.
32. Vander Kooi J. P. Diss. Abstr., Int., 1970, v. 30B, p. 4069.
33. Quast H., Heuschmann M. Angew. Chem., 1978, B. 90, S. 921.
34. Quast H., Heuschmann M. Ann., 1981, S. 977.
35. Koos E. W., Vander Kooi J. P., Green E. E., Stille J. K. Chem. Commun., 1972, p. 1085.
36. Quast H., Heuschmann M. Ibid., 1979, p. 390.
37. Volpin M. E., Koreshekov Yu. D., Dulova V. G., Kursanov D. N. Tetrahedron, 1962, v. 18, p. 107.
38. Niecke E., Flick W. Angew. Chem., B. 1975, B. 87, S. 355.
39. Niecke E., Wildredt D.-A. Angew. Chem., 1978, B. 90, S. 209.
40. Niecke E., Wildredt D.-A. Chem. Ber., 1980, B. 113, S. 1549.
41. Gundermann K. D., Garming A. Ibid., 1969, B. 102, S. 3023.
42. Цибуний В. С., Камай Г. Х., Нуртдинов С. Х. Ж. общ. химии, 1966, т. 36, с. 1223.
43. Campbell B. C., Denney D. B., Denney D. Z., Shih Li Shang. Chem. Commun., 1978, p. 854.
44. Kansal N. M., Verma S., Mishra R. S., Bokadia M. M. Indian J. Chem., 1980, v. 19, B, p. 610.
45. Kansal N. M., Verma S., Bokadia M. M. Ibid., 1980, v. 19 B, p. 611.
46. Verma S., Kansal N. M., Mishra R. S., Bokadia M. M. Heterocycles, 1981, v. 16, p. 1537.
47. Коломиец А. Ф., Фокин А. В., Кролевец А. А., Петровский П. В., Вереникин О. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, № 9, с. 2108.
48. Röschenthaler G.-V., Sauerbrey K., Schmutzler R. Chem. Ber., 1978, B. 111, S. 3105.
49. Нуртдинов С. Х., Султанова Р. Б., Нуртдинова С. С., Зыкова Т. В., Дорожкина Г. М., Цибуний В. С. Ж. общ. химии, 1980, т. 50, с. 1975.
50. Niecke E., Wildredt D.-A. Chem. Commun., 1981, p. 72.
51. Niecke E., Seyer A., Wildredt D.-A. Angew. Chem., 1981, B. 93, S. 687.
52. Burger K., Fehn J., Thenn W. Ibid., 1973, B. 85, S. 542.
53. Delker G. L., Wang Y., Stucky G. D., Lambert R. L., Haas C. K., Seyferth D. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 1779.
54. Арбузов Б. А., Черепинский-Малов В. Д., Дианова Э. Н., Гусев А. И., Шарапов В. А. Докл. АН СССР, 1978, т. 243, с. 358.
55. Bartell L. S. J. Chem. Phys., 1960, v. 32, p. 832.
56. Bowers M. T., Beaudet R. A., Goldwhite H., Chan S. Ibid., 1970, v. 52, p. 2831.
57. Petersen H., Brisotti R. L. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 346.
58. Rauk A., Andose J. D., Frick W. G., Tang R., Mislow K. Ibid., 1971, v. 93, p. 6507.
59. Beachell H. C., Katlafsky B. J. Chem. Phys., 1957, v. 27, p. 182.
60. Bragin J., Dennis L. W. J. Molec. Struct., 1973, v. 18, p. 75.
61. Hsu C. S., Chang I.-C. Spectrosc. Letters, 1973, v. 6, p. 61.
62. Chan S., Goldwhite H., Keyzer H., Tang R. Spectrochim. Acta, 1970, v. 26A, p. 249.
63. Gray G. A., Cremer S. E., Marsi K. L. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 2109.
64. Profous Z.-C., Wanzcek K. P., Hartmann H. Z. Naturforsch., 1975, B. 30A, S. 1470.
65. Berman D. W., Anicich V., Beauchamp J. L. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 1239.
66. Aue D. H., Webb H. M., Davidson W. R., Vidal M., Bowers M. T., Goldwhite H., Verital L. E., Douglas J. E., Kollman P. A., Kenyon G. L. Ibid., 1980, v. 102, p. 5151.
67. Gleiter R., Böhm M. C., Baudler M. Chem. Ber., 1981, B. 114, S. 1004.
68. Rohmer M.-M., Roos B. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 2025.
69. Dewar M. J. S., Ford G. P. Ibid., 1979, v. 101, p. 783.
70. Ashe A. J. Tetrahedron Letters, 1968, p. 359.
71. Böhm M. C., Gleiter R. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1979, p. 443.
72. Bausch R., Ebsworth E. A. V., Rankin D. W. H. Angew. Chem., 1971, v. 83, p. 111.
73. Wagner R. I., Burg A. B. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 3869.
74. Burros B. C., De'Ath N. J., Denney D. B., Denney D. Z., Kipnis I. J. Ibid., 1978, v. 100, p. 7300.
75. Chan S., Goldwhite H. Phosph. and Sulf., 1978, v. 4, p. 33.
76. Quast H., Heuschmann M. Chem. Ber., 1982, B. 115, S. 901.

Институт органической химии
Академии наук Украинской ССР, Киев