

УДК 546.18

## ФОСФААЛКИНЫ — СОЕДИНЕНИЯ ОДНОКООРДИНИРОВАННОГО ФОСФОРА

Ишмаева Э. А., Пацановский И. И.

В статье систематизированы и обобщены результаты исследований соединений однокоординированного фосфора. Рассмотрены методы синтеза фосфаалкинов из фосфинов и фосфаалкенов (пиролиз или низкотемпературное элиминирование), их структура и физико-химические свойства, а также химическое поведение в реакциях комплексообразования и циклоприсоединения.

Библиография — 52 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	418
II. Синтез	419
III. Строение и физико-химические свойства	421
IV. Химические свойства	424

### I. ВВЕДЕНИЕ

В 1961 г. синтезом фосфаэтина  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{P}$  [1] положено начало новому классу фосфорорганических соединений (ФОС)—производным однокоординированного фосфора (фосфаалкинам). Первое сообщение о получении соединения подобного типа —  $\text{NaCP}$  относится к 1894 г. [2], однако впоследствии попытки воспроизвести описанные в этой работе опыты не увенчались успехом [1].

Развитие химии однокоординированного фосфора тормозилось гипотезой Малликена — Питцера, согласно которой существование производных фосфора, подобных цианидам, невозможно из-за наличия у атома фосфора вакантных  $d$ -орбиталей. Работа [1] опровергла эти представления. При пропускании  $\text{PH}_3$  сквозь электрическую дугу низкой интенсивности между графитовыми электродами был получен фосфаэтин  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{P}$  — бесцветный реакционноспособный газ, устойчивый при температурах ниже тройной точки ( $-124\pm 2^\circ\text{C}$ ) и пониженном давлении ( $<30$  мм рт. ст.) [1]. Молекулярный вес, определенный масс-спектрометрически, подтверждал его состав, а реакция присоединения  $\text{HCl}$  при  $-110^\circ\text{C}$  с образованием метилдихлорфосфина — наличие тройной связи  $\text{C}\equiv\text{P}$ . ИК-Спектр твердого образца при  $-196^\circ\text{C}$  также соответствовал структуре  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{P}$  [1].

Однако из-за крайней неустойчивости производных однокоординированного фосфора их изучению в последующие 15 лет уделялось незначительное внимание. Были подтверждены данные работы [1] и получен аналогичным образом дейтерофосфаэтин [3]; изучены микроволновый спектр [3], УФ-, ИК- и ЯМР-спектры фосфаэтина [4–7], его фотоэлектронный спектр (ФЭС) [8], проведены квантово-химические расчеты молекулы  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{P}$  [9–11]. Лишь с середины 70-х гг. благодаря открытию новых методов синтеза фосфаалкинов исследования в этой области стали развиваться более высокими темпами. К настоящему времени известны десять соединений однокоординированного фосфора и некоторые их дейтерированные производные; опубликовано около пятидесяти работ, посвященных синтезу и изучению их физико-химических свойств. Возможности использования фосфаалкинов в органическом синтезе и в химии комплексов переходных металлов обуславливают большой интерес к проводимым в настоящее время интенсивным исследованиям этого класса ФОС.

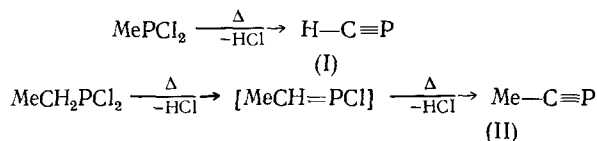
Частичные сведения по химии фосфаалкинов содержатся в обзорах [12, 13], посвященных, главным образом, соединениям двухкоординированного фосфора. В данном обзоре систематизированы и обобщены результаты исследования фосфаалкинов как в синтетическом аспекте, так и в плане изучения их строения, физико-химических свойств и реакционной способности. Следует отметить, что экспериментальные данные по синтезу и свойствам фосфаалкинов неоднократно воспроизводились и подтверждались различными группами исследователей. В этом плане резко отличаются от них результаты работ [14–19], которые не могут быть приняты как достоверные и в обзоре не рассматриваются.

## II. СИНТЕЗ

Фосфаалкины (I)–(X) (табл. 1) представляют собой термически неустойчивые и очень реакционноспособные соединения. За исключением 3,3-диметил-1-фосфабутина (VII), это газы, стабильные только при низких температурах в инертной атмосфере или при комнатной температуре и большом разряжении.

Известные к настоящему времени методы синтеза фосфаалкинов основаны на отщеплении галогенводородов, триалкилхлорсилана или гексаалкилдисилоксана от замещенных фосфинов и соединений двухкоординированного фосфора (фосфаалкенов). Эти методы можно разделить на две группы – высокотемпературный пиролиз и низкотемпературное элиминирование в присутствии твердой щелочи (табл. 1). В случаях, когда исходными соединениями являются ди- и тригалогенфосфины, предполагается двухстадийное протекание реакции с образованием промежуточного фосфаалкена.

Большинство фосфаалкинов синтезировано методом высокотемпературного пиролиза. Так, фосфаэтин (I) получен при пропускании метилдихлорфосфина через нагретую до 1000°С кварцевую трубку диаметром 8 и длиной 150 мм при давлении 2 мм рт. ст. [20, 21]. Аналогичным образом осуществлен синтез 1-фосфапропина (II) [22, 23]:



Авторы [23], использовавшие для идентификации метод фотоэлектронной спектроскопии, отмечают, что образование фосфапропина (II) и HCl не является единственным путем распада исходного этилдихлорфосфина. Согласно ФЭС (продукты реакции вводились непосредственно в

ТАБЛИЦА 1

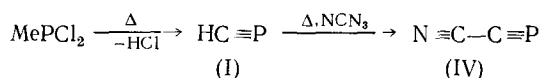
Синтез фосфаалкинов (I)–(X)

Соединение	Метод синтеза *	Условия проведения реакции		Ссылки
		t, °C	p, мм рт. ст.	
HC≡P (I)	П	1000	2	[20]
DC≡P	П	1000	2	[20]
CH <sub>3</sub> C≡P (II)	П	900	0,05	[22, 23]
CD <sub>3</sub> C≡P	П	900	0,05	[22, 23]
F–C≡P (III)	Э	20	30	[32, 33]
NC–C≡P (IV)	П	700	50	[20]
CH <sub>2</sub> =CH–C≡P (V)	П	1000	30–60	[24]
HC≡C–C≡P (VI)	П	1100	30–60	[25]
DC≡C–C≡P	П	1100	30–60	[25]
Me <sub>3</sub> C–C≡P (VII)	Э	20	в растворе	[34]
Ph–C≡P (VIII)	П	700–800	—	[26–28]
Me <sub>3</sub> Si–C≡P (IX)	П	750	2·10 <sup>-6</sup>	[29]
CF <sub>3</sub> C≡P (X)	П	—	—	[31]

\* П—пиролиз; Э—элиминирование под действием щелочи.

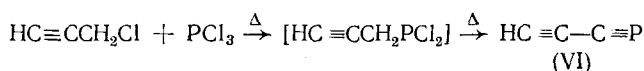
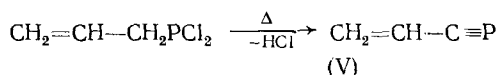
нионизационную камеру спектрометра), в реакционной смеси содержатся также исходный фосфин,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$  [23]. Поэтому выделение (II) в чистом виде требует последовательного использования трех низкотемпературных ловушек с температурой  $-78^\circ\text{C}$  (отделение исходного фосфина),  $-126^\circ\text{C}$  (отделение  $\text{PCl}_3$ ) и с температурой жидкого азота. При нагревании последней появляются следы  $\text{C}_2\text{H}_6$ , затем в порядке их летучести  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{HCl}$ . Дальнейшее нагревание дает один фосфалпропин (II). Выход (II) не более 10%. При уменьшении давления выход (II) относительно  $\text{C}_2\text{H}_4$  увеличивается. Образцы (II) сохраняются без каких-либо изменений при температуре жидкого азота в течение месяца [23].

Цианофосфазин (IV) синтезирован из фосфазина (I) [20]. Неочищенный (I), полученный пиролизом метилдихлорфосфина, для удаления  $\text{HCl}$  пропускается через ловушку с таблетками  $\text{KOH}$ , охлажденную до  $-78^\circ\text{C}$ , и подается одновременно с цианазидом в печь при  $700^\circ\text{C}$  и давлении 50 мм рт. ст.:

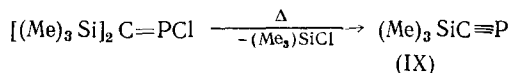
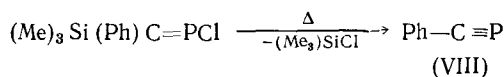


Авторы полагают, что в результате пиролиза  $\text{NCN}_3$  образуются нитрильные радикалы, которые вступают в реакцию замещения с фосфазтином, давая конечный продукт (IV) с выходом  $\sim 1\%$  [20].

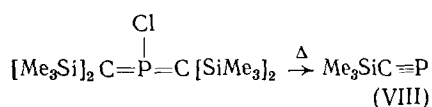
Пиролизом соответствующих дихлорфосфинов получены винилфосфазин (V) [24] и этинилфосфазин (VI) [25]. Во втором случае исходный фосфин образуется непосредственно в зоне реакции при пиролизе смеси (2 : 1) 3-хлорпропина и треххлористого фосфора:



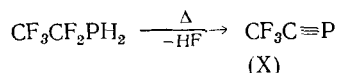
В синтезах фенилфосфазина (VIII) [26–28] и триметилсилилфосфазина (IX) [29] в качестве исходных реагентов использовались соединения двухкоординированного фосфора; оба фосфаалкина образуются с количественным выходом:



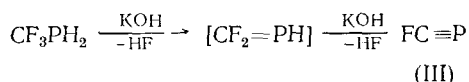
Авторы [26] отмечают, что предложенный ими метод синтеза позволяет выделить фенилфосфазин (VIII) в чистом виде, что было бы невозможно при использовании в качестве исходного реагента бензилдихлорфосфина из-за большого количества примесей, образующихся при его пиролизе. Однако, даже в отсутствие примесей фосфаалкин (VIII) устойчив только при низкой температуре и выше  $-50^\circ\text{C}$  медленно разлагается (время полураспада при  $0^\circ\text{C}$  равно 7 мин) [26]. Триметилсилильное производное (IX) несколько более стабильно и начинает разлагаться лишь при  $-10^\circ\text{C}$ ; время полураспада при комнатной температуре равно 50 мин [29]. Это соединение может быть получено также пиролизом Р-хлор-бис(метил)фосфорана [30]:



Сведения о синтезе трифторметилфосфаэтина (X) весьма скупы [31]. Он получен пиролизом пентафторэтилфосфина:

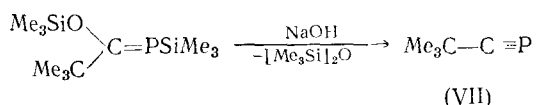


Метод низкотемпературного элиминирования позволяет синтезировать фосфаалкины, неустойчивые при высоких температурах. Таким способом получены фторфосфаэтин (III) [32, 33] и 3,3-диметил-1-фосфабутин (VII) [34]. Соединение (III) образуется при пропускании паров исходного трифторметилфосфина через спиральную стеклянную трубку диаметром 10 и длиной 400 мм, заполненную твердой щелочью, при комнатной температуре и давлении 30 мм рт. ст.:



Увеличение времени контакта исходного фосфина со щелочью и понижение давления ведут к возрастанию содержания фторфосфаэтина (III) относительно фосфаалкена [32].

Исходным реагентом в синтезе *трет*-бутильного производного (VII) является соединение двухкоординированного фосфора [34]:



При комнатной температуре к раствору дисилильного производного в диметилевого эфира диэтиленгликоля медленно присыпают твердую щелочь; выход (VII) 76%. 3,3-Диметил-1-фосфабутин (VII) — бесцветная подвижная жидкость с  $t_{\text{кип}} 61^\circ\text{C}$ , единственный стабильный при нормальных условиях представитель фосфаалкинов, известный к настоящему времени.

Методами, аналогичными описанным выше, в работе [35] получены фосфаалкины (I)–(IV), (VIII), (IX).

Высокая реакционная способность и термическая неустойчивость фосфаалкинов не позволяют синтезировать большинство из них этими методами в препаративных количествах. Еще более неустойчивы фосфаалкины в присутствии многочисленных примесей, образующихся при пиролизе исходных фосфинов. В этом плане поиск новых методов синтеза является, несомненно, актуальной проблемой в химии соединений однокоординированного фосфора.

### III. СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Фосфаалкины (I)–(X) исследовались с помощью различных физико-химических методов: масс-спектрометрии, микроволновой, фотоэлектронной, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Масс-спектры использовались для идентификации полученных соединений и определения их молекулярного веса. Этой же цели во многом служили микроволновые и фотоэлектронные спектры. Методы микроволновой спектроскопии и ФЭС, позволяющие в ходе эксперимента вводить вещества из зоны синтеза непосредственно в ячейку спектрометра при разрядении и низкой температуре, являются наиболее удобными и, в ряде случаев, единственными методами идентификации и анализа таких неустойчивых соединений как фосфаалкины. По причине малой стабильности фосфаалкинов ИК- и ЯМР-спектроскопия используется для их изучения в значительно меньшей степени.

Пространственное строение фосфаалкинов установлено методом микроволновой спектроскопии (табл. 2); они являются структурными аналогами соответствующих нитрилов. Так, фосфаэтин (I), как и цианистый водород, имеет линейное строение, причем в обеих молекулах уко-

ТАБЛИЦА 2

## Структурные параметры фосфаалкинов RCP

Соединение	R	$r(X^*-C_{sp}), \text{ \AA}$	$r(C\equiv P), \text{ \AA}$	Ссылки
(I)	H	1,0667	1,5421	[3, 36]
(II)	Me	1,465	1,544	[37]
(III)	F	1,285; 1,270	1,541; 1,547	[38], [32]
(IV)	NC	1,382	1,544**	[20]
(V)	CH <sub>2</sub> =CH	1,432	1,544**	[24]
(VI)	CH <sub>3</sub> C	1,382	1,544**	[25]
(VII)	Me <sub>3</sub> C	1,473	1,536	[39]
(VIII)	Ph	1,467	1,544**	[28]
(X)	CF <sub>3</sub>	1,460	1,542	[31]

\* X—атом группы R связанный с углеродом C<sub>sp</sub>.

\*\* Параметр взят из данных для (II) [37].

ТАБЛИЦА 3

## Данные ФЭС фосфаалкинов RCP

Соединение	R	ПИП(C≡P), эВ	ПИП(P), эВ	Ссылки	Соединение	R	ПИП(C≡P), эВ	ПИП(P), эВ	Ссылки
(I)	H	10,79	12,86	[8]	(VII)	Me <sub>3</sub> C	9,61	11,44	[41]
(II)	Me	9,89	12,19	[23]	(VIII)	Ph	8,68	11,76	[41]
(III)	F	10,57	13,55	[32]	(IX)	Me <sub>3</sub> Si	9,9	10,9	[42]

рочение связей C≡P и C≡N [40] по сравнению с длиной обычных связей C—P и C—N почти одинаково (0,31 и 0,32 Å). Мало отличается в них также и длина связей C—N (1,0632 Å в HCN). Аналогичную картину отмечают авторы [28, 37, 39] для алкил- и фенилпроизводных фосфаэтина (II), (VII), (VIII) и соответствующих нитрилов: значения  $r(C-C_{sp})$  1,458 Å в MeCN и 1,451 Å в PhCN мало отличаются от таковых для фосфаалкинов (II) и (VIII) (табл. 2). В то же время, связь F—C в молекуле F—C≡P (III) значительно длиннее, чем в F—C≡N (1,262 Å) и ближе к значению 1,279 Å, наблюдаемому в молекуле F—C≡CH [38]. Особенностью фосфаалкинов по сравнению с нитрилами является слабая чувствительность длины связи C≡P к заместителю у атома углерода (табл. 2) — некоторое укорочение ее наблюдается лишь для трет-бутильного производного (VII). Авторы [39] отмечают, что хотя в ряду соответствующих нитрилов наблюдается обратная тенденция ( $r(C\equiv N)$ , Å: 1,156 в HCN 1,157 в MeCN и 1,159 в Me<sub>3</sub>CCN), строить на основании этого более определенные выводы затруднительно по причине сделанных для фосфаалкинов допущений (см. примечание к табл. 2) и возможных ошибок эксперимента. Однако главные задачи анализа микроволновых спектров — идентификация представителей нового класса ФОС и однозначное доказательство структуры с тройной связью C≡P — были выполнены.

Шесть фосфаалкинов изучены методом ФЭС (табл. 3). Для всех соединений первый потенциал ионизации (ПИ) соответствует удалению электрона с π-связывающей орбитали, локализованной, преимущественно, в группе C≡P, второй — удалению несвязывающего n-электрона, локализованного на атоме фосфора. Результаты сравнительного анализа ФЭС фосфаалкинов и соответствующих нитрилов свидетельствуют о подобии электронного строения молекул RC≡P и RC≡N [41]. Об этом говорит, например, влияние заместителей на орбитальные характеристики, которое в ряду фосфаалкинов и нитрилов практически одинаково (рис. 1). Так, в обоих рядах прослеживается стабилизация π-связывающей орбитали, и ответственным за наблюдаемый порядок изменения ПИ  $\pi(C\equiv P)$  H>F>Me>Me<sub>3</sub>C является мезомерный (+M) эффект заместителей [41]. Как в фосфаалкинах, так и в нитрилах, ПИ

$n$ -орбитали закономерно уменьшается в ряду  $R=F, H, Me, Me_3C$  в соответствии с увеличением  $+J$ -эффекта заместителя  $R$  [41]. В то же время, для всех фосфаалкинов по сравнению с нитрилами наблюдается больший сдвиг в область низких потенциалов ионизации, чем можно было предположить при замещении атома азота на менее электроотрицательный атом фосфора [41]. Однако, самой важной особенностью фосфаалкинов является увеличение в них  $\pi - n$ -разделения по сравнению с нитрилами, что представляет собой количественный показатель уменьшения в них  $2_{\pi\pi} - 3_{\pi\pi}$ -перекрывания по сравнению с  $2_{\pi\pi} - 2_{\pi\pi}$ -перекрыванием в молекулах  $RC\equiv N$  [41]. Наглядно иллюстрирует эти данные диаграмма орбитальной корреляции (рис. 1) [41]. Отмеченное различие в разделении  $\pi$ - и  $n$ -уровней для фосфаалкинов и нитрилов проявляется и в их химических свойствах (раздел IV).

Сведения по ИК-спектрам фосфаалкинов весьма немногочисленны, что связано, вероятно, со сложностью осуществления эксперимента. Частота валентного колебания  $\nu(C\equiv P)$  меняется в довольно широких пределах:  $HC\equiv P$  (I)  $1265\text{ см}^{-1}$  [1],  $FC\equiv P$  (III)  $1660$  [33] или  $1670,8\text{ см}^{-1}$  [43],  $Me_3C-C\equiv P$  (VII)  $1533\text{ см}^{-1}$  [34]. Относительно значения  $\nu(C\equiv P)$  в ИК-спектре фосфэтина (I) в литературе имеются разногласия. В работе [4] полоса при  $1265\text{ см}^{-1}$  вообще не была обнаружена, и авторы сделали вывод об ошибочности отнесения ее к колебанию  $\nu(C\equiv P)$ . Аналогичное сомнение высказано и авторами работы [34] при сравнении ИК-спектров молекул  $HC\equiv P$  (I) [1] и  $Me_3CC\equiv P$  (VII). В свете имеющихся ограниченных данных полоса  $\nu(C\equiv P)$  в ИК-спектрах фосфаалкинов представляется нехарактеристичной.

Исследования фосфаалкинов (I), (III), (VII)–(IX) методами спектроскопии ЯМР  $^{31}P$  и  $^{13}C$  показали (табл. 4), что в то время как интервал изменения химического сдвига ядра фосфора в этих соединениях составляет около 300 м. д., химический сдвиг  $\delta^{13}C$   $sp$ -гибридизованного атома углерода выглядит более характеристичным ( $\Delta\delta \sim 50$  м. д.). Авторы [7] отмечают, что величина константы спин-спинового взаимодействия  $^1J(CH) = 211$  Гц в спектре ЯМР  $^{13}C$  фосфэтина (I) непосредственно связана с природой тройной связи  $C\equiv P$  и свидетельствует о том, что гибридизация атома углерода в молекуле  $HC\equiv P$  (I) близка к  $sp$  (расчет дает 43%  $s$ -характера).

Важная информация о полярности фосфаалкинов получена при исследовании их методом микроволновой спектроскопии. Экспериментальные дипольные моменты соединений ( $\mu_{\text{эксп}}$ , Д) равны:  $HCP$  (I) 0,39 [3],  $MeCP$  (II) 1,499 [37],  $FCP$  (III) 0,279 [38],  $NCCP$  (IV) 3,44 [20],  $CH_2=CHCP$  (V) 1,183 [24],  $HC=CCP$  (VI) 0,745 [25]. Существенное различие дипольных моментов  $HCP$  (I) и  $HCN$  ( $\mu_{\text{эксп}} = 3$  Д) авторы [3] объясняют меньшей электроотрицательностью атома фосфора по сравнению с атомом азота (2,1 и 3,0 соответственно) и диффузностью неподеленной электронной пары (НЭП) атома фосфора. Анализ дипольных моментов фосфаалкинов (I)–(VI) по векторно-аддитивной схеме позволил определить полярность тройной связи  $C\equiv P$  [44]. Авторы [44] отмечают, что данные по полярности фосфаалкинов удовлетворительно укладываются в аддитивную схему расчета при корректном выборе соответствующих моделей, вопреки мнению [20] об отсутствии признаков аддитивности. Полярность связи  $C\equiv P$  практически не зависит от заместителя у  $sp$ -гибридизованного атома углерода и характеризуется величиной дипольного момента  $0,7 \pm 0,1$  Д при направлении от фосфора к углероду. О противоположной полярности связи  $C\equiv P$  в фос-

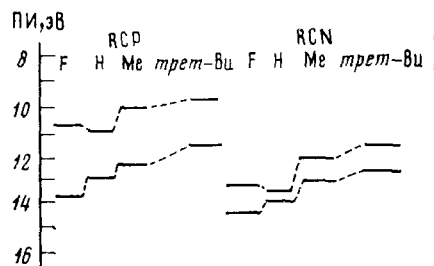


Рис. 1. Диаграмма орбитальной корреляции для первых двух потенциалов ионизации RCP и RCN [41]

Данные ЯМР-спектров фосфаалкинов RCP

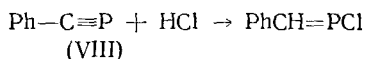
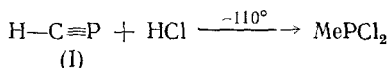
Соединение	R	$\delta^{31}\text{P}$ , м. д. *	$\delta^{13}\text{C}_{sp}$ , м. д. **	$^1J(\text{P}-\text{C}_{sp})$ , Гц	Ссылки
(I)	H	—32	154	54	[7]
(III)	F	—206,4	—	—	[33]
(VII)	$\text{Me}_3\text{C}$	—69,2	184,8	38,5	[34]
VIII	Ph	—32	164,9	48,3	[26]
(IX)	$\text{Me}_3\text{Si}$	96	201,4	13,9	[29]

\* Относительно 85%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .\*\* Относительно  $\text{Me}_4\text{Si}$ .

фаалкинах по сравнению со связью  $\text{C}\equiv\text{N}$  в нитрилах свидетельствуют и результаты квантовохимического расчета молекулы HCP (I) [10], согласно которым отрицательным концом диполя связи  $\text{C}\equiv\text{P}$  является атом углерода: заряды на атомах H, C, P соответственно равны +0,226, —0,307 и +0,081 е.

#### IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Химические свойства фосфаалкинов изучены мало. Известно, что при повышении температуры они быстро полимеризуются, образуя твердые смолы [1]. При температурах, несколько больших температур их устойчивости, фосфаалкины взаимодействуют с галогеноводородом, образуя галогенфосфины и фосфаалкены [1, 26]:



Эти реакции использовались авторами для доказательства строения полученных фосфаалкинов (I) [1] и (VIII) [26]. Во многих из приведенных выше работ обсуждается возможность использования фосфаалкинов в синтетической химии и химии комплексов переходных металлов. Предполагается, например, что фторфосфаэтин (III), вследствие наличия большого положительного заряда на атоме фосфора ( $\text{P}+0,48$ ,  $\text{C}-0,09$ ,  $\text{F}-0,39$  е) может быть акцептором электронной плотности в химических реакциях [32]. Однако низкая термическая устойчивость и невозможность приготовления большинства фосфаалкинов в препаративных количествах не позволяют широко использовать их в практической химии. К настоящему времени изучен лишь ряд комплексов единственного устойчивого при нормальных условиях фосфаалкина — трет-бутильного производного (VII) с переходными металлами [45–49] и реакция циклоприсоединения с участием  $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{P}$  (VIII) [27].

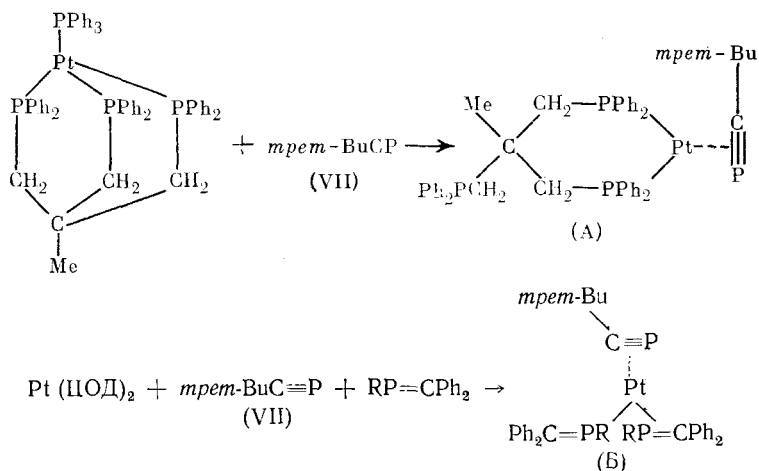
Взятый в избытке 3,3-диметил-1-фосфабутин (VII) образует при комнатной температуре в бензоле с количественным выходом полупрозрачные кремового цвета кристаллы комплекса состава 1:1 с нульвалентной платиной [45]:



Рентгеноструктурный анализ комплекса показал, что фосфаалкин (VII) координирован «бокком» к атому платины, так что НЭП атома фосфора практически не взаимодействует с металлом (рис. 2) [45]. Интересно, что связь  $\text{C}-\text{P}$  (1,672 Å) в координированном трет-BuC≡P значительно удлинена по сравнению с таковой в свободной молекуле (VII) (1,544 Å). Элементный анализ и спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  комплекса находятся в соответствии с приведенной структурой [45].

Недавно авторы [46, 47] сообщили о синтезе двух новых комплексов трет-BuC≡P (VI!) с нульвалентной платиной, в которых фосфаалкин так-

же координирован «боком» к атому платины (ЦОД — 1,5-циклооктадиен, R — мезитил):



Структура (Б) представляет собой первый пример комплекса, содержащего в качестве лигандов только молекулы фосфаалкина и фосфалкена, причем обе молекулы последнего координируются с атомом платины за счет НЭП атома фосфора в отличие от *tert*-BuC≡P(VII). Особенностью ЯМР-спектров всех трех комплексов соединения (VII) с нульвалентной платиной является очень малая величина КССВ  $^1J(\text{Pt}, \text{P})$ , которая равна 62 Гц в  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  (*tert*-BuCP) [45], 144 Гц в (А) и 115 Гц в (Б) [46], что свидетельствует о большой степени *s*-характера НЭП атома фосфора в координированном фосфалкине (VII) [46].

Эквивалентные количества *tert*-BuCP(VII) и  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  реагируют в тетрагидрофуране при комнатной температуре с образованием комплекса  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{tert}\text{-BuCP})$  (В), представляющего собой кроваво-красное масло, легко разлагающееся на воздухе и на свете [46]. При проведении реакции в толуоле с последующим добавлением пентакарбонила вольфрама образуется устойчивый на воздухе кристаллический комплекс с  $t_{\text{пл}} 109\text{—}110^\circ \text{C}$  состава  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{tert}\text{-BuCP})\text{W}(\text{CO})_5$  (Г) [48]:

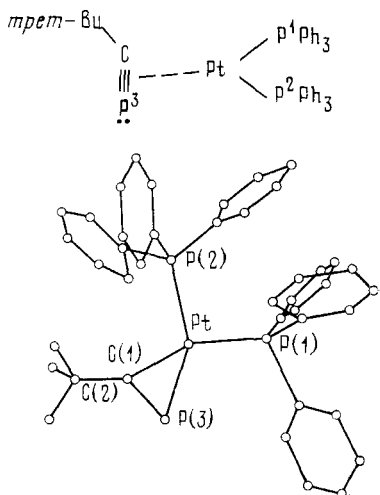
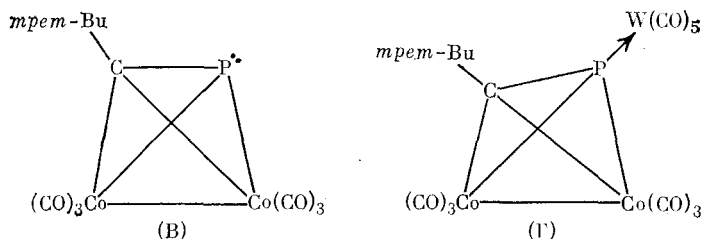


Рис. 2. Строение комплекса *tert*-BuCP (VII) с нульвалентной платиной [45]



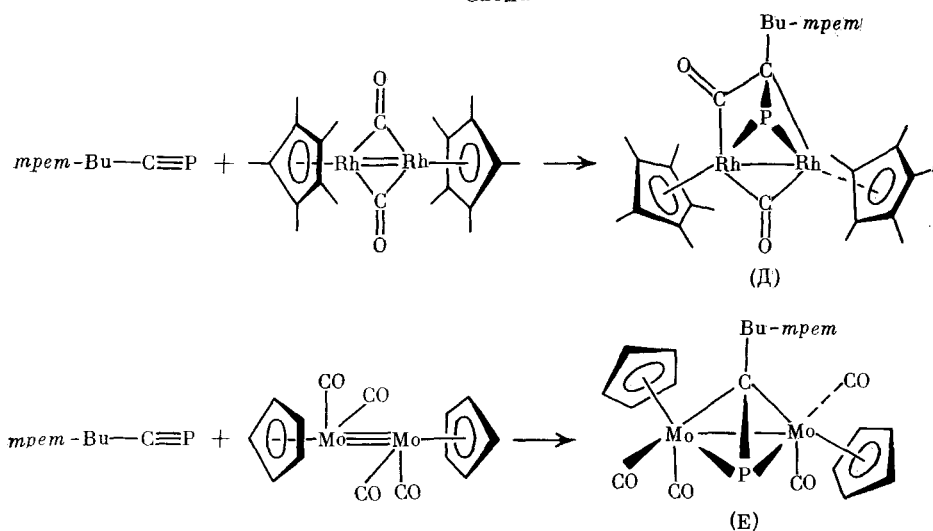
Строение комплекса (Г), в котором *tert*-BuCP(VII) является донором шести электронов, установлено с помощью рентгеноструктурного анализа [48]: мостиковый фосфаалкиновый фрагмент и две группы  $\text{Co}(\text{CO})_3$



образуют тетраэдр, атом фосфора координирован с  $W(CO)_5$ . Связь  $C-P$  в координированном фосфаалкине (VII) (1,695 Å) так же, как и в комплексе с платиной, значительно длиннее, чем в свободном лиганде. Уменьшение длины связи  $W-P$  в этом комплексе по сравнению с таковой в хорошо известном комплексе *цис*- $W(CO)_4(PMe_3)_2$  (2,502 Å) по мнению авторов [48] отражает необычную гибридизацию атома фосфора в (Г).

При температуре  $-60^\circ C$  *трет*-BuCP (VII) присоединяется количественно по кратной связи металл-металл  $Rh=Rh$  и  $Mo\equiv Mo$  с образованием комплексов (Д) и (Е), устойчивых к кислороду и влаге воздуха [49]:

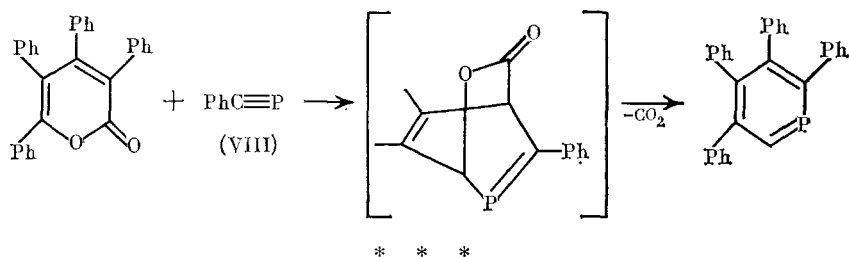
Схема



Присоединение в обоих случаях происходит перпендикулярно связи металл-металл. Рентгеноструктурный анализ комплекса (Е) показал [49], что молекула содержит тетраэдр  $Mo_2PC$ ; связь  $P-C$  удлиняется до величины 1,713 Å, что характерно для двойной связи.

Химия комплексов фосфаалкинов с переходными металлами является наглядным проявлением важной особенности их электронного строения, отмеченной при анализе ФЭС [41]: существенного разделения  $\pi$ - и  $n$ -уровней в фосфаалкинах по сравнению с нитрилами. Для большинства нитрилов известно, что они координируются с переходными металлами посредством НЭП атома азота и лишь некоторые из них с сильной электроноакцепторной группой у атома углерода (например,  $CF_3C\equiv N$ ) присоединяются «боком» [41]. Для фосфаалкинов, напротив, характерна координация металла по тройной связи  $C\equiv P$ . Неподделенная электронная пара атома фосфора задействована лишь в комплексе (Г) при образовании связи с атомом вольфрама, поскольку возможности координации с участием  $\pi$ -электронов связи  $C\equiv P$  уже исчерпаны [48].

Примером участия фосфаалкина в качестве диенофила в диеновом синтезе является [4+2]-циклоприсоединение фенилфосфаэтина (VIII) к  $\alpha$ -пирону и цикlopentadiенону [27]. В обоих случаях PhCP (VIII) реагирует в момент выделения при термолизе фосфаалкена  $Ph(Me_3Si)C\equiv PCl$  с соответствующим диеном, образуя после отщепления  $CO_2$  или  $CO$ ,  $\lambda^3$ -фосфорины [27], например:

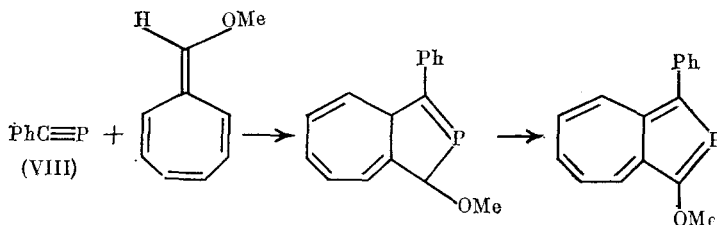


Представленными данными иллюстрируются первые успехи, достигнутые в химии производных однокординированного фосфора. Поиск новых способов синтеза стабильных фосфаалкинов, совершенствование методик физико-химического эксперимента будут, несомненно, способствовать дальнейшему успешному развитию исследований в этой новой и интересной области химии ФОС.

\* \*  
\*

За время подготовки рукописи к печати по теме настоящего обзора появилось несколько новых публикаций [50–52]. Исследование ФЭС фосфаэтина (I) и фторфосфаэтина (III) методом функций Грина показало, что ионизация  $1\pi$ - и  $3\sigma$ -МО в НСР (I), а также  $2\pi$ -,  $4\sigma$ - и  $1\pi$ -МО во FCP (III) может быть описана в рамках одночастичной картины ионизации [50]. В работе [51] изучен колебательно-вращательный спектр фторфосфаэтина (III). Найденное значение  $\nu(\text{C}\equiv\text{P})$   $1670,842\text{ см}^{-1}$  совпадает с величиной  $\nu(\text{C}\equiv\text{P})$   $1670,8\text{ см}^{-1}$ , определенной ранее в [43].

Реакция [8+2]-циклоприсоединения фенилфосфаэтина (VIII) к 8-метоксигептафульвену приводит к образованию ранее неизвестного 2-фосфаазулена [52]:



#### ЛИТЕРАТУРА

1. Gier T. E. J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 1769.
2. Shober W. B., Spanutius F. W. Ibid., 1894, v. 16, p. 229.
3. Tzler J. K. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 1170.
4. Johns J. W. C., Shurvell H. F., Tyler J. K. Canad. J. Phys., 1969, v. 47, p. 893.
5. Hartford A., Moehlmann J. G., Lombardi J. R. J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 5733.
6. Johns J. W., Stone J. M. R., Winnerwisser G. J. Mol. Spectrosc., 1971, v. 38, p. 437.
7. Anderson S. P., Goldwhite H., Ko D., Letsou A., Espavza F. Chem. Commun., 1975, p. 744.
8. Frost D. C., Lee S. T., McDowell C. A. Chem. Phys. Letters, 1973, v. 23, p. 472.
9. Adams G. F. J. Mol. Struct., 1971, v. 9, p. 190.
10. Robert J. B., Marsmann H., Absar I., Van Wazer J. R. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 3320.
11. Dewar M. J. S., Lo D. H., Ramsden C. A. Ibid., 1975, v. 97, p. 1311.
12. Appel R., Knoll F., Ruppel I. Angew. Chem., 1981, v. B. 93, S. 771.
13. Becker G., Becker W., Mundt O. Phosphorus and Sulfur, 1983, v. 14, p. 267.
14. Матвеев И. С. В сб.: Технический прогресс в текстильной промышленности. Херсон: МВССО УССР, 1973, с. 74.
15. Матвеев И. С. В сб.: Повышение эффективности использования разработок в текстильной промышленности. Херсон: МВССО УССР, 1973, с. 81.
16. Матвеев И. С. Ж. структ. химии, 1974, т. 15, с. 145.
17. Матвеев И. С. Там же, 1975, т. 16, с. 1008.
18. Матвеев И. С., Головатый В. Г. Там же, 1980, т. 21, с. 91.
19. Матвеев И. С., Лобанов В. В. Теор. и эксп. химия, 1982, т. 18, с. 481.

20. Cooper T. A., Kroto H. W., Nixon J. F., Ohashi O. Chem. Commun., 1980, p. 333.
21. King M. A., Kroto H. W., Nixon J. F., Klapstein D., Maier J. P., Marthaler O. Chem. Phys. Letters, 1981, v. 82, p. 543.
22. Hopkinson M. J., Kroto H. W., Nixon J. F., Simmons N. P. C. Ibid., 1976, v. 42, p. 460.
23. Westwood N. P. C., Kroto H. W., Nixon J. F., Simmons N. P. C. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1979, p. 1405.
24. Ohno K., Kroto H. W., Nixon J. F. J. Mol. Spectrosc., 1981, v. 90, p. 507.
25. Kroto H. W., Nixon J. F., Ohno K. Ibid., 1981, v. 90, p. 512.
26. Appel R., Maier G., Reisenauer H. P., Westerhaus A. Angew. Chem. 1981, B. 93, S. 215.
27. Märkl G., Gui J. J., Silbereisen E. Ibid., 1982, B. 94, S. 383.
28. Burckett St. Laurent J. C. T. R., Kroto H. W., Nixon J. F., Ohno K. J. Mol. Spectrosc., 1982, v. 92, p. 158.
29. Appel R., Westerhaus A. Tetrahedron Letters, 1981, v. 22, p. 2159.
30. Appel R., Westerhaus A. Ibid., 1982, v. 23, p. 2017.
31. Burckett St. Laurent J. C. T. R., Cooper T. A., Kroto H. W., Nixon J. F., Ohashi O., Ohno K. J. Mol. Spectrosc., 1982, v. 79, p. 215.
32. Kroto H. W., Nixon J. F., Simmons N. P. C., Westwood N. P. C. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 446.
33. Hosseini H. E., Kroto H. W., Nixon J. F., Brownstein S., Morton J. R., Preston K. F. Chem. Commun., 1979, p. 653.
34. Becker G., Gresser G., Uhl W. Z. Naturforsch., 1981, B. 36b, S. 16.
35. Hэзучи E. Karaky to kore, 1981, v. 34, p. 872; РЖХИМ., 1982, 12Ж325.
36. Lavigne J., Cabana A. Canad. J. Phys., 1982, v. 60, p. 304.
37. Kroto H. W., Nixon J. F., Simmons N. P. C. J. Mol. Spectrosc., 1979, v. 77, p. 270.
38. Kroto H. W., Nixon J. F., Simmons N. P. C. Ibid., 1980, v. 82, p. 185.
39. Oberhammer H., Becker G., Gresser G. J. Mol. Struct., 1981, v. 75, p. 283.
40. Costain C. C. J. Chem. Phys., 1958, v. 29, p. 864.
41. Burckett St. Laurent J. C. T. R., King M. A., Kroto H. W., Nixon J. F., Suffok R. J. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1983, v. 4, p. 755.
42. Solouki B., Bock H., Appel R., Westerhaus A., Becker G., Uhl G. Chem. Ber., 1982, B. 115, S. 3747.
43. Ohno K., Matsuura H., Kroto H. W., Murata H. Chem. Letters, 1982, p. 981.
44. Пацановский И. И., Ишмаева Э. А., Степанова Ю. З., Пудовик А. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984, с. 315.
45. Burckett St. Laurent J. C. T. R., Hitchcock P. B., Kroto H. W., Nixon J. F. Chem. Commun., 1981, p. 1141.
46. Al-Ressayes S. I., Klein S. I., Kroto H. W., Meidine M. F., Nixon J. F. Chem. Commun., 1983, p. 930.
47. Burckett St. Laurent J. C. T. R., Hitchcock P. B., King M. A., Kroto H. W., Meidine M. F., Klein S. I., Al-Ressayes S. I., Suffolk R. J., Nixon J. F. Phosphorus and Sulfur, 1983, v. 18, p. 259.
48. Burckett St. Laurent J. C. T. R., Hitchcock P. B., Kroto H. W., Meidine M. F., Nixon J. F. J. Organomet. Chem., 1982, v. 238, p. C82.
49. Becker G., Herimann W. A., Kalcher W., Kreichbaum G. W., Pahl C., Wagner T. C., Ziegler M. L. Angew. Chem., 1983, B. 95, S. 417.
50. Cambi R., Von Niessen W. Chem. Phys. Letters, 1983, v. 101, p. 412.
51. Ohno K., Matsuura H., Murata H., Kroto H. W. J. Mol. Spectrosc., 1983, v. 100, p. 403.
52. Märkl G., Seidl E., Frotsch J. Angew. Chem., 1983, B. 95, S. 891.

Казанский государственный университет им. В. И. Ульянова-Ленина