

УДК 541.42.6+546.18+547.2.79

СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ДИМЕРИЗАЦИИ ФОСФАЗОСОЕДИНЕНИЙ

Тарасевич А. С., Болдескул И. Е., Кухарь В. П.

В обзоре рассмотрено влияние электронного и пространственного строения фосфазосоединений на положение мономер-димерного равновесия их в растворах. Показано, что для ациклических фосфазосоединений определяющими факторами, наряду со стерическими, являются апиофильность заместителей при атоме фосфора и донорно-акцепторные свойства заместителя при атоме азота фосфазогруппы. Наблюдаемый для фосфазосоединений с напряженными пятичленными фосфорными гетероциклами сдвиг равновесия в сторону димеров объясняется повышенной апиофильностью эндоциклических заместителей у атома фосфора. Обсуждаются также другие характерные особенности димеризации циклических фосфазосоединений.

Библиография — 62 ссылки.

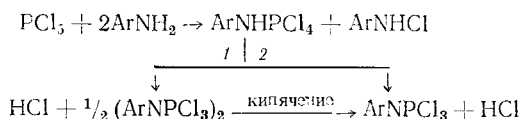
ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1344
II. Геометрическое строение и некоторые физико-химические свойства фосфазосоединений	1245
III. Электронное строение фосфазосоединений	1347
IV. Механизм димеризации	1348
V. Влияние электронного и пространственного строения ациклических фосфазосоединений на положение равновесия мономер — димер	1350
VI. Эффект пятичленного фосфорного гетероцикла в циклических фосфазосоединениях	1352

1. ВВЕДЕНИЕ

Первые мономерные фосфазосоединения (ФАС) $R_3P=NR$, где $R=Alk, Ar, ArCO$; $R'=Alk, Ar$, были синтезированы в 1919 г. [1]. Димерное ФАС $(PhN=PCl_3)_2$ было описано еще раньше [2]. Однако серьезное исследование физических и химических свойств такого рода соединений и, особенно, взаимосвязи между их мономерными и димерными формами началось только с 1959 г., когда Жмурова и Кирсанов получили целый ряд трихлорфосфааренов (ТХФА-аренов) и показали, что почти все они в нормальных условиях являются димерами [3]. В последующих работах [4—10] выяснилось, что димеризация является специфическим свойством трихлор- и некоторых фенилдихлорфосфаозуглеводородов.

Механизм реакции, приводящей к образованию димеров, обсуждался в работе [11] на примере взаимодействия пятихлористого фосфора с ароматическими аминами в бензоле:



Исследование ИК-спектров реакционной смеси при комнатной температуре показало наличие поглощения в области $3310\text{--}3320\text{ см}^{-1}$, характерной для связи N—H. На этом основании авторы посчитали доказанным существование в растворе неустойчивых промежуточных арил-амидотетрахлорфосфоров ArNHPCl_4 , которые при нагревании, а также в вакууме при комнатной температуре отщепляют хлористый водород, сразу превращаясь в димерные ТХФА-арены — путь 1. Кривоскопическое определение молекулярной массы получаемых ТХФА-аренов (при условии их достаточной растворимости в бензоле) приводит к величинам,

соответствующим удвоенной молекулярной массе мономерных форм [3]. Путь 2 отвергается из-за отсутствия поглощения в области 1320—1380 см^{-1} , приписываемого связи $\text{P}=\text{N}$. Это поглощение, свидетельствующее о наличии мономерных ТХФА-аренов, появляется только после кипячения бензольного раствора.

В более поздней работе [12] утверждается, напротив, что рассматриваемая реакция приводит к мономерным соединениям AgNPCl_3 , которые во многих случаях способны димеризоваться. Существование арил-амидотетрахлорфосфоров не было подтверждено. Полученные авторами спектры ЯМР ^{31}P реакционной смеси в различных растворителях (в том числе и в бензоле) показали наличие мономерных форм, характеризующихся сигналами вблизи -50 м.д. В некоторых случаях в спектре присутствовал еще один, более высокопольный сигнал в области -80 м.д. Относительная редкость наблюдения этого сигнала, принадлежащего димерному продукту $(\text{AgNPCl}_3)_2$, легко выделяемому при выпаривании раствора, обусловлена чаще всего недостаточной растворимостью димеров, а не их отсутствием в реакционной смеси.

Наличие динамического равновесия между мономерными и димерными формами ТХФА-соединений в растворе подтверждается также в работе [13], где исследовалась зависимость этого равновесия от различных факторов. Было отмечено, что повышение температуры увеличивает долю мономеров в растворе. Влияние растворителя часто является определяющим, хотя все еще остается необъяснимым. Несмотря на большое число экспериментов и многообразие использованных растворителей, не было найдено никакой непосредственной связи между величинами диэлектрических постоянных или дипольных моментов растворителей и соотношением мономер—димер. Зависимость этого соотношения от концентрации раствора также осталась невыясненной.

Основные эмпирические критерии, определяющие условия димерного существования ФАС в зависимости от вида заместителей при атомах Р и N фосфазогруппы (ФА-группы) впервые были сформулированы в работе [3]. Они установили, что наблюдаемые димеры характеризуются наличием у атома фосфора трех сильных акцепторов—атомов фтора или хлора. Замена даже одного из них на более электронодонорную группу, например, фенильную, приводит к полной или частичной мономеризации. Алкокси- и ароксидигалогенфосфазоарены оказались только мономерными, равно как и ФА-ацилы. У атома азота в димерных ФАС должны быть углеводородные остатки—нелазветвленные алкильные или арильные группы. Стерические факторы играют большую роль в процессе димеризации. Увеличение объемистости заместителей как при фосфоре, так и при азоте затрудняет димеризацию, сдвигая равновесие в сторону мономеров.

Большая или меньшая склонность ТХФА-аренов к димеризации в значительной степени зависит от основности исходных анилинов [3, 12]. Трихлорфосфазоарены—производные анилинов с $pK_a \leq 0$ существуют только как мономеры. Для производных анилинов с $pK_a \sim 0 \div 2$ характерно наличие в растворе равновесной смеси мономеров и димеров. Из анилинов с $pK_a > 4$ получены только димерные ФАС.

К сожалению, эмпирические закономерности такого рода имеют силу только для ограниченных рядов соединений. В настоящем обзоре основное внимание уделяется более общему теоретическому подходу, позволяющему наглядным образом связать состояние равновесия мономер—димер с электронным и пространственным строением самых различных ФАС (в том числе и циклических).

II. ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОСФАЗОСОЕДИНЕНИЙ

Мономерные ФА-углеводороды представляют собой реакционноспособные низкоплавкие кристаллические вещества или жидкости, легко растворяющиеся в органических неполярных растворителях. С повыше-

нием температуры сигнал ЯМР ^{31}P заметно сдвигается в сильное поле [13]. В работе [14] приведены геометрические параметры ряда структурно изученных мономерных ФАС. Отмечается выполнение найденной ранее [15] корреляционной зависимости длины двойной связи $\text{P}=\text{N}$ от величины валентного угла при атоме азота. С увеличением этого угла связь $\text{P}=\text{N}$ укорачивается вследствие улучшения условий перекрывания орбитали неподеленной электронной пары (НЭП) атома азота с орбиталями фосфора и уменьшения ковалентного радиуса азота. Типичной особенностью мономерных ФАС в кристалле является предпочтительное существование их в незаслоненной конформации, как это показано на рис. 1, а для $\text{Ph}_2\text{PF}=\text{NMe}$ [16]. Заслоненная конформация наблюдалась только для $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}(\text{CCl}_3)_2$ [14].

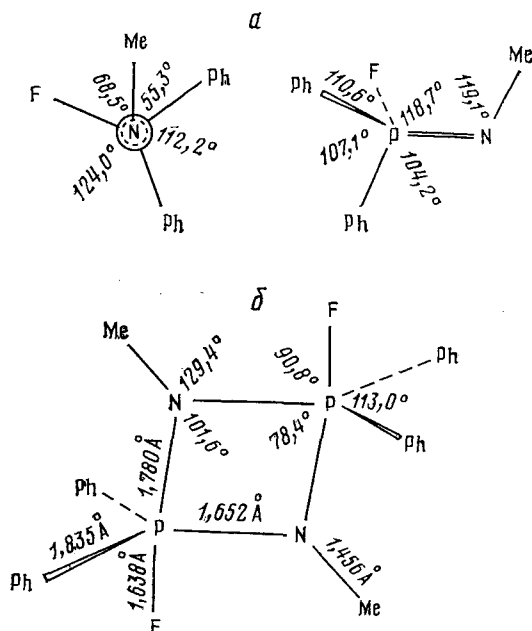


Рис. 1. Молекулярные структуры $(\text{Ph}_2\text{PFNMe})_n$: а — мономер ($n=1$) [16]; б — димер ($n=2$) [23]

Величина барьера вращения вокруг двойной связи $\text{P}=\text{N}$ необычайно низка. Приведенные в работе [17] данные говорят о значениях $8,8 \div 29,7$ кДж/моль, т. е. о величинах одного порядка с барьерами вращения вокруг одинарных связей $\text{P}=\text{N}$, чем обеспечивается возможность вращения (хотя и заторможенного) вокруг связи $\text{P}=\text{N}$.

В отличие от мономерных ФАС, их димерные аналоги плавятся при довольно высоких температурах и гораздо хуже растворяются [18]. Многие химические превращения с димерными ФА-углеводородами идут намного медленнее, чем с мономерными, либо даже вообще не осуществляются. Экранирование ядер фосфора в димерах практически не зависит от температуры [13].

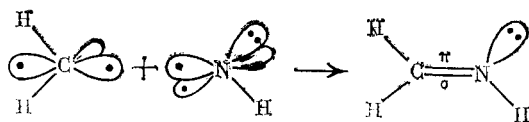
Энергия связи PN в димере $(\text{MeNPI}_3)_2$ оказалась равной 311,1 кДж/моль [4, 5], что заметно больше величины 279,7 кДж/моль, характерной для $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ и близко к значениям 302,7 и 303,6 кДж/моль, которые соответствуют тримерным и тетрамерным циклофосфазенам. На этом основании авторы работы [3] в качестве наиболее вероятной предположили циклическую структуру димерных ФА-углеводородов с четырьмя выравненными эндоциклическими связями PN , характеризующимися значительной долей двосвязности. Рентгеновские исследования димерных структур в кристаллическом состоянии [19—23] позволили уточнить эту картину. В качестве примера на рис. 1б представлена молекулярная структура димера $(\text{Ph}_2\text{PFNMe})_2$ [23].

В димерных ФАС конфигурация обоих атомов фосфора приближается к тригональнوبيраимидальной с атомами F в апикальной позиции пирамиды. На основании того, что экваториальные связи $P=N$ заметно короче одинарной связи $P-N$ в $[H_3NPO_3^{2-}]Na^+$, длина которой равна 1,77 Å [24], сделан вывод о делокализации НЭП атомов N в этих связях [25]. В работе [23] отмечается корреляция между удлинением связей $P-N$ и уменьшением электроотрицательности (ЭО) лиганда R в ряду $(RPF_2NMe)_2$, где $R=F, CCl_3, C_6F_5, Ph$. Величина константы спин-спинового взаимодействия $^2J_{PP}$ также определяется ЭО остатка R: 125 Гц для CCl_3 , 111 Гц для C_6F_5 и 80 Гц для Ph. Самое низкое значение $^2J_{PP} = 28$ Гц, найденное для $(Ph_2PFNMe)_2$, объясняется эффектом замены F на Ph при атомах P. Наблюдается хорошая корреляция между внутримолекулярным расстоянием $P...P(l)$ и величиной $^2J_{PP}$ в ряду $(R^1R^2PFNMe)_2$: $l=2,579$ Å при $R^1=F, R^2=CCl_3$; 1,594 Å при $R^1=F, R^2=C_6H_5$; 2,61 Å при $R^1=F, R^2=Ph$; 2,659 Å при $R^1=R^2=Ph$.

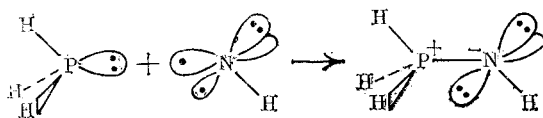
III. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ФОСФАЗОСОЕДИНЕНИЙ

Обсуждение природы связи $P=N$ в фосфазенах можно найти, например, в монографии Олкока [26], где приведены многочисленные ссылки на соответствующие работы. При рассмотрении особенностей кратной связи $P=N$, определяющих реакционную способность ФА-группы, достаточно в одном и том же s, p -валентном базисе сравнить формально аналогичные связи $P=N$ с $C=N$ в модельных соединениях $H_3P=NH$ и $H_2C=NH$ соответственно.

Локализованные молекулярные орбитали (ЛМО) σ - и π -типа для связи $C=N$ в азометине легко строятся из валентных орбиталей атомов C и N:



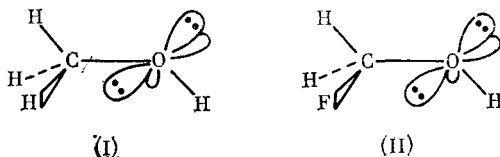
Полярность этой связи определяется разностью ЭО углерода и азота. Аналогичная ковалентная структура связи $P=N$ невозможна из-за дефицита атомных орбиталей (АО) фосфора. Образование $H_3P=NH$ можно представить как результат σ -дативного взаимодействия фосфорной НЭП молекулы фосфина H_3P с направленной ей навстречу валентной sp^2 -гибридизованной азотной АО группы NH:



Расположение всех трех электронов на ЛМО, соответствующих σ -составляющей связи PN, невыгодно, так как один из них должен находиться на высокоэнергетической антисвязывающей σ^* -ЛМО. Более вероятной является миграция этого электрона на другую валентную АО азота с образованием новой НЭП π -типа. Связь PN оказывается при этом сильно поляризованной, гораздо сильнее, чем это следует из величин ЭО атомов P и N. Обратный переход электронной плотности с атома азота на группу H_3P по механизму сверхсопряжения приводит к некоторому перераспределению ее с НЭП азота в основном на атомы H. Таким образом, в отличие от $C=N$, формально двойная связь $P=N$ характеризуется доминирующим вкладом структуры $P^+=N^-$, обеспечивающим относительно низкую величину барьера вращения вокруг этой связи и высокую реакционную способность атомов ФА-группы. Использование вакантных в основном состоянии атома $3d$ -АО фосфора приво-

дит к некоторому уменьшению избыточного положительного заряда на Р за счет $p_{\pi}-d_{\pi}$ связывания его с атомом азота. Однако эта компенсация не может быть эффективной ввиду гораздо более высокого энергетического уровня $3d$ -АО по сравнению с другими (валентными) орбиталями фосфора.

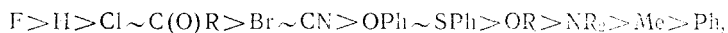
В качестве модели электронного и пространственного строения мономерных ФАС могут быть взяты хорошо изученные аналогичные структуры метанола H_3C-OH и его замещенных [27]:



Как и в случае $H_3P=NH$ [28], наиболее стабильной конформацией метанола является незаслоненная (I), что объясняется дестабилизирующим эффектом отталкивания заполненных σ -составляющих ЛМО, соответствующих связям $C-H$ и $O-H$. Замена одного из атомов H при C таким электроотрицательным заместителем как F приводит к преимущественной *gauche*-конформации (II), стабилизируемой взаимодействием p_{π} -НЭП атома O с вакантной σ^* -ЛМО связи $C-F$. Другая кислородная НЭП имеет значительный s -характер и не может так активно участвовать в π -связывании с группой CH_2F . Для $Ph_2PF=NMe$, как мы видели, наблюдается подобная же ситуация.

Электронное строение димерных ФАС также может быть смоделировано в рамках s,p -валентного базиса. Апикальные заместители в тригональной бипирамиде (ТБП) фосфора отличаются более длинными (и слабыми) связями с центральным атомом по сравнению с экваториальными. Обе такие σ -связи атома P могут быть описаны тремя МО одной трехцентровой четырехэлектронной связи, участие в которой со стороны фосфора принимает только одна из его $3p$ -АО, направленная вдоль оси. С ростом ЭО апикальных заместителей устойчивость такой системы повышается [29]. Более электронодонорные заместители предпочитают поэтому экваториальные положения в ТБП. Наличие НЭП у связывающего атома такого заместителя обуславливает дестабилизирующее взаимодействие ее с заполненными σ -МО аксиальных связей, в результате чего эта НЭП располагается в экваториальной плоскости. Наоборот, наличие вакантной орбитали на связывающем атоме заместителя увеличивает его шансы занять апикальное положение.

Большая или меньшая способность двух различных заместителей занимать апикальное положение в ТБП фосфора характеризуется их относительной апикофильностью. Последняя может быть оценена по изменению энергии при обмене этими заместителями между апикальной и экваториальной позицией. К настоящему времени составлены ряды уменьшающейся апикофильности, например [29],



которые имеют приблизительный, ориентировочный характер и, как мы увидим ниже, в определенных условиях могут нарушаться. Тем не менее, при обсуждении устойчивости любой ТБП, будь это переходное состояние в реакции нуклеофильного замещения при четырехкоординированном атоме P или стабильная фосфорановая структура, понятие апикофильности заместителя гораздо удобнее, чем, например, понятие его ЭО.

IV. МЕХАНИЗМ ДИМЕРИЗАЦИИ

Наблюдаемая склонность ФАС к циклодимеризации обусловлена повышенной электрофильностью положительно заряженного атома P и повышенной нуклеофильностью отрицательно заряженного атома группы FA . Для димеризации ФАС $XY_2P=NR$ в принципе возможными яв-

ляются два механизма — ступенчатый и синхронный. Первый из них можно представить, исходя из существования мономеров в наиболее стабильной (незаслоненной) конформации (рис. 2). Реакция начинается с того, что атом азота N^1 одного из мономеров атакует своей НЭП атом фосфора P^2 другой молекулы мономера со стороны, обратной направлению связи P^2 с наиболее апикофильным из своих заместителей — X^2 . Образование новой связи переводит атом P^2 из тетраэдрической в конфигурацию ТБП и сопровождается переходом одного электрона из первого мономера во второй. Стремление π -НЭП отрицательно заряженного атома N^2 расположиться в экваториальной плоскости ТБП способствует повороту группы N^2-R^2 вокруг связи P^2-N^2 , приводящему sp^2 -гибридизованную НЭП N^2 в положение, наиболее благоприятное для обра-

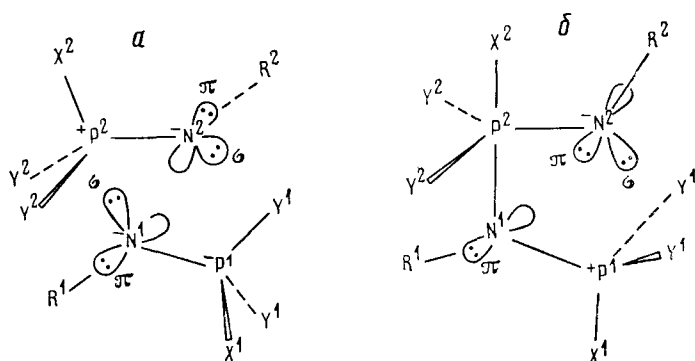


Рис. 2. Механизм ступенчатой димеризации фосфазосоединений; а — расположение мономеров при образовании первой «димерной» NP -связи, б — конформация промежуточного линейного димера, наиболее удобная для замыкания цикла

зования σ -дативной связи с положительно заряженным атомом P^1 . Для замыкания четырехчленного диазидифосфетидинового цикла необходим еще соответствующий поворот группы $P^1X^1Y_2^1$ вокруг связи N^1-P^1 .

Вполне возможно, однако, что барьеры вращения вокруг связей P^2-N^2 и N^1-P^1 окажутся относительно большими, а энергия аксиальной связи P^2-X^2 — достаточно малой. В таком случае атака N^1 на P^2 может закончиться по механизму обычного нуклеофильного замещения S_N2 : отщеплением апикального заместителя X^2 в виде аниона и образованием более или менее устойчивого линейного катиона $[X^1Y_2^1P^1-N^1(R^1)-P^2(Y_2^2)=N^2R^2]^+$.

Для осуществления второго механизма (синхронная димеризация) вращение вокруг связей $N^1=P^1$ и $N^2=P^2$ в мономерах должно быть вполне предвратительно, т. е. момеры должны находиться в менее выгодной энергетически, но более благоприятной для димеризации заслоненной конформации с *цис*-расположением связей $N-P$ и $P-X$. После этого обе пары атомов N^1, P^2 и P^1, N^2 могут образовать соответствующие σ -дативные связи одновременно.

Вопрос о предпочтительности какого-либо из обсуждаемых механизмов димеризации к настоящему времени окончательно не решен. Возможно также, что все определяется условиями реакции: наличием конкретного растворителя, относительным исходным положением мономеров и т. п. Даже величина валентного угла $P=N-R$ сказывается, по-видимому, на механизме димеризации [28]. Поэтому в дальнейших рассуждениях мы ограничимся механизмом синхронной реакции, как более простым.

V. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО И ПРОСТРАНСТВЕННОГО СТРОЕНИЯ АЦИКЛИЧЕСКИХ ФОСФАЗОСОЕДИНЕНИЙ НА ПОЛОЖЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ МОНОМЕР — ДИМЕР

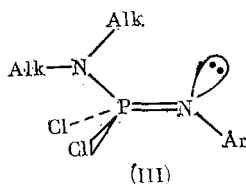
Рассмотрим теперь подробнее факторы, определяющие большую или меньшую склонность ФАС к димеризации. Условно их можно разбить на две группы — электронные и пространственные. К первым относятся те, которые влияют на электрофильность атома фосфора и (или) нуклеофильность атома азота ФА-группы, а также обеспечивают стабильность тригонально-бипиримидальной конфигурации атомов Р в димерах. Наиболее важным из них является рассмотренная выше апикофильность заместителей при фосфоре.

Несмотря на то, что при нуклеофильной атаке на атом Р только один из его трех заместителей в ФА-группе попадает в апикальное положение образующейся ТБП, большая ЭО остальных заместителей также является желательной для димеризации. Рост ЭО этих заместителей не только увеличивает относительный вклад АО фосфора в вакантные МО мономера, но и приводит к более сильному снижению энергетических уровней этих МО по сравнению с заполненными. Оба эти фактора усиливают взаимодействие между мономерами, приводящее к их димеризации [28, 30].

Подобный же эффект вызывается и увеличением электронодонорности заместителя R при атоме N, приводящим к росту отрицательного заряда на АО азота и к более сильному повышению энергетических уровней заполненных МО группы ФА по сравнению с уровнями вакантных МО. Ширина энергетической щели между этими МО уменьшается, а взаимодействие между мономерами соответственно увеличивается [28].

Говоря о пространственных факторах, влияющих на димеризацию ФАС, в первую очередь следует отметить уже упомянутые стерические. Наличие препятствий, мешающих расположению мономеров на расстоянии, необходимом для начала димеризации или наиболее благоприятной ориентации их друг относительно друга, сдвигает равновесие мономер — димер в сторону мономеров. В литературе имеется много примеров именно такого влияния очень объемистых заместителей при ФА-группе (см., например, [31]).

Так как различные конформации мономерных ФАС не одинаково благоприятны для димеризации, факторы, стабилизирующие одну из них, могут играть заметную, а иногда даже решающую роль в рассматриваемом равновесии. В качестве примера можно привести эффект замены одного из атомов хлора в ТХФА-аренах диметиламиногруппой. Атомные ЭО азота и хлора в шкале Полинга примерно одинаковы. В отличие от Cl, группа NAlk₂ с *sp*²-гибридизованным атомом азота обладает не осью, а плоскостью симметрии, что не только обуславливает наличие барьера вращения вокруг одинарной связи Р—N, но и сказывается на величине барьера вращения вокруг двойной связи Р=N. Энергетически наиболее выгодной является конформация (III):



Другие возможные конформации, получаемые вращением вокруг связи Р=N, характеризуются увеличением полной энергии молекулы как в результате нарушения сопряжения НЭП атома азота диалкиламиногруппы с остальной частью молекулы, так и вследствие возрастающего отталкивания между этой НЭП и *sp*²-гибридизованной НЭП иминного атома азота. Таким образом, наличие диалкиламиногруппы в качестве заместителя при атоме фосфора ФА-группы стабилизирует кон-

Случаи, когда разница в положении равновесия мономер — димер объясняется изменением только одного фактора, очень редки. Обычно одновременно меняются несколько различных факторов, и при объяснении наблюдаемого сдвига равновесия необходимо учитывать эффекты каждого из них. В качестве примера, когда замена лишь одного заместителя приводит к чрезвычайно сильному сдвигу этого равновесия, вызванному наложением нескольких эффектов, действующих в одном направлении, достаточно сравнить димеризуемость ФА-аренов и ФА-

Электрофильность атома фосфора при переходе к конфигурации ТБП уменьшается. Вследствие миграции отрицательного заряда с фосфора на кислород, а не на азот, нуклеофильность последнего также уменьшается. Все это объясняет, почему, в отличие от ФА-аренов, ФА-ацилы не димеризуются ни при каких условиях.

$$\begin{array}{c} \text{SiL}_3' \\ | \\ \text{L}_3\text{P} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{N} \diagup \end{array} \text{PL}_3 \rightleftharpoons 2\text{L}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiL}_3' \rightleftharpoons \text{L}_3\text{P}=\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{SiL}_3' \diagdown \\ \diagdown \text{SiL}_3' \diagup \end{array} \text{N}=\text{PL}_3 \rightleftharpoons \\ \text{SiL}_3' \\ | \\ \text{L}_3\text{P} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{N} \diagup \end{array} \text{PL}_3 \end{array} \quad \text{(V)}$$

(IV) (VI)

$$\rightleftharpoons \left[\text{L}_3\text{P}=\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{SiL}_2' \diagdown \\ \diagdown \text{SiL}_2' \diagup \end{array} \text{N}=\text{PL}_3 \right]^{2+} + 2(\text{L}')^- \quad \text{(VII)}$$

1351

электроноакцепторных у Si (например, $L' = \text{Hlg}$) электрофильность атома Si может превысить электрофильность атома фосфора ФА-группы. В этом случае димеризация происходит с образованием четырехчленного цикла $(\text{NSi})_2$ с пятикоординированными атомами Si, как это и наблюдалось для $L' = \text{F}$ (структура (VI)). В чистом состоянии такие вещества димерны при комнатной температуре. В растворе они мономерны, но с понижением температуры димеризуются. Пятикоординированность атома кремния обеспечивается большой энергией Si—F-связывания. При замене атомов F у кремния другими галогенами гетеролитическое отщепление последних приводит к более устойчивой бикатионной структуре (VII), в которой атомы кремния являются четырехкоординированными.

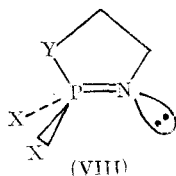
Следует также отметить, что если переход от мономера (VI) к димерной структуре (IV) сопровождается обычным высокопольным смещением сигнала ЯМР ^{31}P , то переход к структурам (VI) и (VII) характеризуется низкопольным химическим сдвигом.

VI. ЭФФЕКТ ПЯТИЧЛЕННОГО ФОСФОРНОГО ГЕТЕРОЦИКЛА

В последнее время интенсивно развивается химия малых (четырех- и пятичленных) гетероциклов фосфора. Особенности их поведения в химических реакциях предопределили выделение этой группы среди других соединений фосфора. Эффект пятичленного цикла проявляется и в рассматриваемом нами равновесии мономер — димер, сдвигая его положение гораздо дальше в сторону димеров, чем это характерно, например, для ациклических ФАС. Природу этого эффекта можно объяснить на основе изложенных выше общих представлений о факторах, определяющих склонность ФАС к димеризации.

1. Фосфазосоединения с эндоциклической связью $\text{P}=\text{N}$

Рассмотрим вначале 1,2-азофосфолы, в которых двойная связь $\text{P}=\text{N}$ является эндоциклической:



По сравнению с ациклическими ФАС эти соединения обладают целым рядом особенностей, которые сказываются на реакционной способности ФА-группы. Во-первых, наличие почти плоского пятичленного цикла обуславливает единственную, выгодную для димеризации, заслоненную конформацию (VIII). Во-вторых, относительно малому значению эндоциклического угла $\text{Y}-\text{P}=\text{N}$ ($\sim 90^\circ$) соответствует повышенный p -характер атома фосфора в связях $\text{P}-\text{Y}$ и $\text{P}=\text{N}$, что равносильно уменьшению ЭО фосфора по отношению к его эндоциклическим заместителям. Длины этих связей увеличиваются, а электронная плотность на атомах Y и N возрастает. Трансантиперипланарное расположение sp^2 -гибридизованной НЭП атома N по отношению к связи $\text{P}-\text{Y}$ дополнительно ослабляет указанную связь вследствие так называемого стереоэлектронного эффекта (см., например, [35] и ссылки там же).

Взаимодействие этой НЭП с вакантной σ^* -ДМО связи $\text{P}-\text{Y}$ уменьшает заселенность перекрывания между P и Y, а электростатическое (дипольное) влияние ее на заполненную σ -ЛМО вызывает смещение электронной плотности от P к Y [27]. Описанные изменения эквивалентны увеличению эффективной потенциальной апиофильности заместителя Y и повышают вероятность нуклеофильной атаки на атом фосфора вдоль связи $\text{P}-\text{Y}$ с обратной ее стороны.

Подобного рода эффекты были подробно рассмотрены на примере реакции гидролиза диэтил- и этиленфосфатов [35]. На рис. 4 [36] сравниваются профили указанных реакций.

Видно, что энергия активации для циклического фосфата гораздо ниже, чем для ациклического. Эта разница обусловлена как угловым напряжением в этиленфосфате, повышающим его энергию на 19,3 кДж/моль по сравнению с диэтилфосфатом, где гибридизация четырехкоординированного атома фосфора более близка к равновесной тетраэдрической, так и стереоэлектронным эффектом, дополнительно стабилизирующим апикально-экваториальное расположение пятичленного цикла в тригонально-бипирамидальном переходном состоянии (25,1 кДж/моль) [35]. p_π -НЭП эндоциклического экваториального атома кислорода орто-

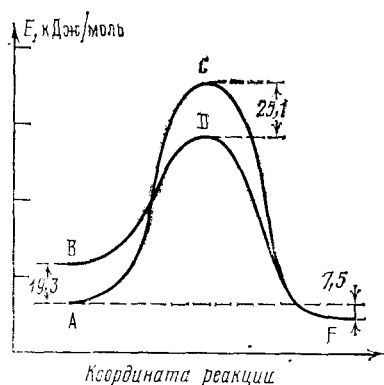
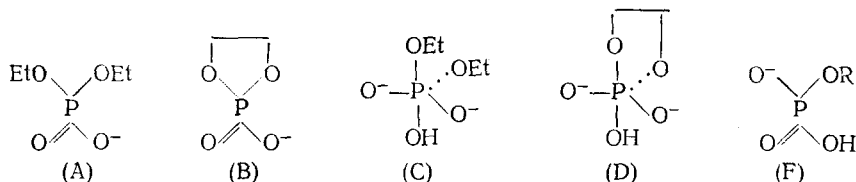


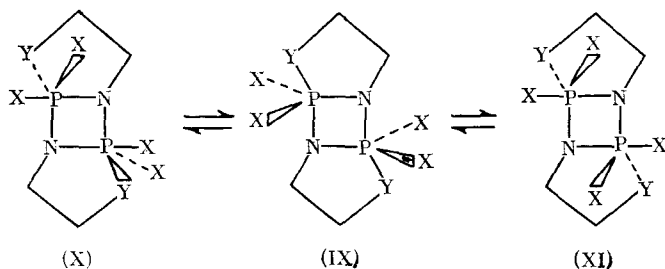
Рис. 4. Профили реакций гидролиза диэтилфосфата (А) и этиленфосфата (В), демонстрирующие роль пятичленного цикла в энергетике перехода от четырех- к пятикоординированному фосфору [36]:



гональна к трехцентровой аксальной связи $O-P-O$, а отталкивание между гибридизованной σ -НЭП этого атома и заполненными МО $O-P-O$ ослаблено вследствие *транс*-расположения соответствующих диполей [27].

Энергетический баланс димеризации ФАС можно представить двумя сравнимыми по величине вкладами с противоположными знаками: затраты энергии на переход обоих атомов Р от тетраэдрической к конфигурации ТБП и энергетический выигрыш при образовании двух новых связей $P-N$ [37]. Из рассмотренного выше следует, что затраты на перегибридизацию атомов фосфора в циклических ФАС будут гораздо меньше, чем в ациклических.

В работе [38] на примере азафосфолов с $Y=S, O$ отмечается, что при переходе от ациклического фосфорана к фосфорану с плоским пятичленным гетероциклом длина аксальной связи $P-Y$ возрастает. Отсюда следует, что «димерная» σ -связь $P-N$, расположенная приблизительно на одной оси со связью $P-Y$, будет более прочной (и энергетически более выгодной), например, в трициклической структуре (IX), чем в аналогичном соединении с раскрытыми пятичленными циклами.

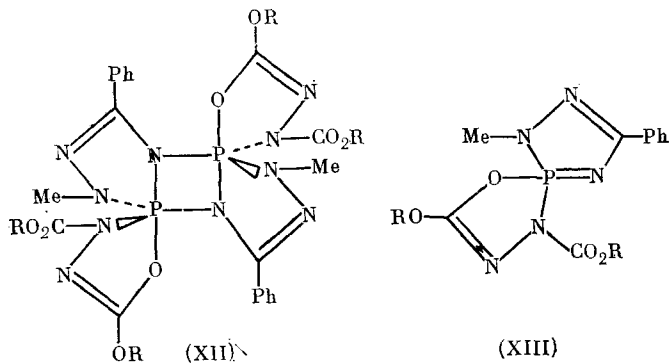


Все это объясняет, почему наличие пятичленного цикла предопределяет повышенную склонность 1,2λ⁵-азофосфолов к присоединению по связи P=N, в частности, к димеризации [38—40]. Электронные свойства эндоциклического заместителя Y оказывают при этом решающее влияние на положение равновесия мономер — димер [41].

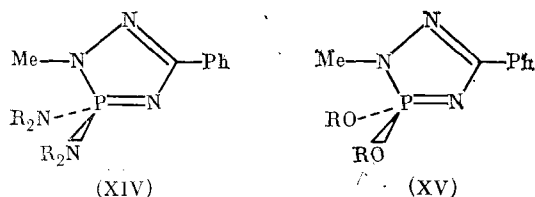
Структура первоначально образующегося димера с тригонально-бипирамидальной координацией атомов фосфора и аксиально-экваториальным расположением всех трех циклов характеризуется так называемой меридианальной формой (IX), в которой все связи атомов азота лежат в одной плоскости [42]. Синхронные псевдовращения Берри [43] могут перевести структуру (IX) в любую из двух фациальных форм (X) или (XI) с атомами азота в пирамидальной конфигурации. Между этими формами в растворах существует равновесие, а в кристаллах реализуется одна из них (какая именно — определяется относительной апиофильностью заместителей у фосфора). Эксперименты показывают, что при Y=O, S (и апиофильности X меньшей, чем Y) наблюдается форма (IX) [38], а при Y=N положение равновесия мономер — димер зависит от апиофильных свойств экзоциклических заместителей X при P. Для 1,2,4,3λ⁵-триазафосфолов, например, при X=F, Cl или Br реализуются димерные формы типа (XI), а при X=OR, OAr, NR₂, Ph — только мономерные [41]. Отсутствие димеризации при Y=C и апиофильных экзоциклических заместителях объясняется чрезмерно большой энергией активации при переходе атомов P от тетраэдрической к конфигурации ТБП с диэкваториальным расположением пятичленного цикла.

Димерная форма (X) в чистом виде еще не наблюдалась. Ее наличие в виде примеси к искаженной форме (IX) отмечено для димерных 1,3,4,2λ⁵-тиадиазафосфолов [38]. Причиной искажения являются гораздо меньше, чем 90°, значения углов при P в пяти- и четырехчленных циклах, приводящие к «надлому» оси ТБП в направлении, обратном тому, которое наблюдается обычно в ациклических фосфоранах. Уменьшение угла между экзоциклическими экваториальными заместителями при атоме, P до 110° соответствует указанному «анти-Берри-искажению».

В заключение рассмотрим случай, когда в 1,2-азафосфоллах экзоциклические заместители атома P заменены вторым пятичленным гетероциклом. В работе [44] сообщается о синтезе четырех димерных соединений (XII), где R=Me, Et, CHMe₂ и CH₂Ph:

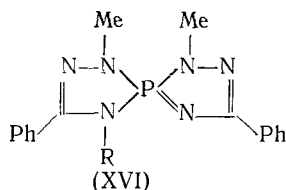


По предположению, они образуются в результате димеризации спи-роциклических интермедиатов (XIII). Сравнивая эти неустойчивые ФАС, с подобными моноциклическими структурами (XIV) и (XV), существующими только в мономерной форме [41], мы можем видеть, что наличие второго пятичленного гетероцикла явно усиливает тенденцию к димеризации азафосфолов.



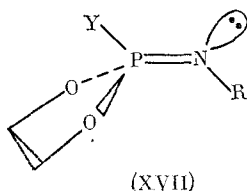
Дело в том, что бициклическая структура (XIII) с четырехкоординированным атомом фосфора испытывает угловые напряжения в большей степени, чем соответствующая моноциклическая. Хотя в начально образующейся ТБП димера оксадиазафосфольный цикл оказывается в диэкваториальном положении, синхронные псевдотвращения Берри приводят к энергетически более выгодной структуре (XII), где оба пятичленных гетероцикла располагаются в аксиально-экваториальных положениях, а наиболее апикофильный заместитель — атом кислорода — занимает апикальную позицию.

Аналогичные *спи-ро*-би(триазафосфолы) (XVI) оказались мономерными [44]. Это объясняется как меньшей апикофильностью азота по сравнению с кислородом, так и уменьшением электрофильности атома фосфора при замене кислорода на азот:



2. Фосфазосоединения с экзоциклической связью P=N

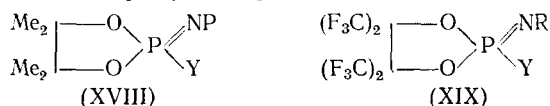
Перейдем теперь к рассмотрению 2-имино-1,3,2-диоксафосфоланов и их производных — соединений с пятичленным фосфорным гетероциклом и экзоциклической связью P=N:



Как и в ациклических ФАС, наиболее стабильная конформация (XVII) неудобна для синхронной димеризации. В результате уменьшения угла O—P—O и удлинения связей P—O при образовании диоксафосфоланового цикла апикофильность эндоциклических атомов кислорода увеличивается, а экзоциклических атомов Y и N — соответственно уменьшается. Таким образом, в отличие от азафосфолов, наличие цикла обуславливает не удлинение, а укорочение связи P=N. Рассмотренный выше стереоэлектронный эффект также имеет место в диоксафосфолановом цикле. Гибридизованная НЭП одного из эндоциклических атомов кислорода дестабилизирует расположенную антиперипланарно σ-связь другого с фосфором, что дает вклад в общее увеличение апикофильности

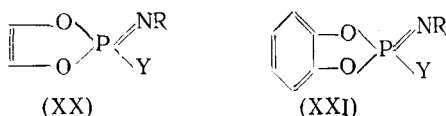
этих атомов. Электрофильность атома Р в целом повышается, а основность азота несколько падает. Возрастает относительная вероятность нуклеофильной атаки на атом фосфора со стороны, обратной какой-нибудь из связей Р—О. Учитывая все эти факторы, можно заключить, что по своей склонности к димеризации иминофосфоланы должны занимать промежуточное положение между азафосфоланами и ациклическими ФАС с аналогичными заместителями у ФА-группы. Эксперименты [45] хорошо согласуются с этим выводом.

Слабый донорный эффект алкильных заместителей в положениях 4 и 5 гетероцикла (XVIII) сдвигает равновесие мономер — димер в сторону мономеров [46], а акцепторный эффект трифторметильных групп в структуре (XIX) — в сторону димеров [47, 48]:



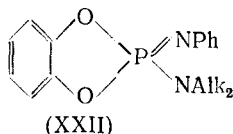
По сравнению с ациклическими ФАС влияние стерического фактора заместителя при иминном атоме азота на димеризацию явно уменьшается. Димеризации не мешают даже такие объемистые группировки при N, как триметилсилильная или *трет*-бутильная. Ослабляется также роль ЭО заместителя Y. Рентгеноструктурный анализ димера (XIX) при Y=F показал экваториальное расположение этого заместителя в ТБП фосфора [47], что говорит о меньшей апиофильности фтора по сравнению с эндоциклическим атомом кислорода — результат, невероятный для ациклических фосфорановых структур. В то же время эффект ЭО заместителя при атоме N, определяющий нуклеофильные свойства последнего, сохраняет свою силу. Замена R=Ph группой SO₂Ag сдвигает равновесие в сторону мономеров [46]. Аналогичная картина имеет место при замене R=Et на Ph, даже если при этом одновременно Y=OMe заменяется диметиламиногруппой.

При переходе от диоксафосфоланового цикла (XVII) к диоксафосфолановому (XX), укорочение эндоциклической связи С—С, обусловленное повышением ее кратности, сопровождается дальнейшим уменьшением угла О—Р—О и удлинением связей Р—О. Кроме того, НЭП атомов О имеют возможность вступать в сопряжение с π-составляющей связи С=С. В итоге, акцепторность цикла и склонность к димеризации возрастают [49].



Аналогичный эффект оказывает замена диоксафосфоланового цикла (XVII) на бенздиоксафосфоловый (XXI). Для этого достаточно сравнить данные по димеризации таких соединений при R=Ph и Y=NBu₂, приведенные в работах [45, 50].

Влияние электронных и пространственных факторов на димеризацию N-арилимино-4,5-бензо-1,3,2-диоксафосфолов подробно исследовано в работе [51]. Эффект группы NAlk₂ стабилизирующий в диоксаиминофосфоланах мономерную форму [45], компенсируется с избытком в 2-диалкиламино-2-фенилимино-4,5-бензо-1,3,2-диоксафосфоланах (XXII) повышенной апиофильностью эндоциклических атомов кислорода

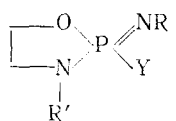


Соединения с Alk=Me, Bu существуют только в виде димеров. В то же время при Alk=Et в растворе наряду с димерами фиксируется присутствие мономеров [50]. Эта разница может быть объяснена действием других, более тонких эффектов стабилизации такой конформации ФА-

группы, которая не выгодна для димеризации. Для аналогичных ациклических ФАС, существующих только в виде мономеров, учет таких эффектов можно было пренебречь. Дело в том, что, несмотря на свою малую кислотность, атомы водорода связи C—H в определенных условиях вполне способны взаимодействовать с НЭП такого сильного нуклеофила, как атом азота ФА-группы. Из соединений (XXII) с Alk=Me, Et и Bu соответствующие пространственные условия для образования слабой внутримолекулярной водородной связи могут быть реализованы только в двух последних. Вероятность достаточно близкого подхода к иминному атому азота для одного из двух β-метиленовых атомов водорода бутильной группы меньше, чем для одного из трех метильных при Alk=Et. Кроме того, кислотность метиленовых протонов меньше кислотности метильных [52]. Все это приводит к тому, что при Alk=Et стабильность гипотетического шестичленного цикла с водородной связью H...N (и «завязанность» в ней НЭП иминного азота) оказывается максимальной, равно как и вероятность существования этого соединения в мономерной форме.

Замена эндоциклических атомов кислорода в структуре (XVII) приблизительно эквивалентными им по апикофильности (хотя и гораздо менее электроотрицательными) атомами серы не должна отражаться на равновесии мономер — димер. Действительно, как и аналогичные диоксафосфоланы, 2-диметиламино-2-фенилимино-1,3,2-дитиафосфолан мономерен [53], а 2-хлор-2-фенилимино-1,3,2-дитиафосфолан имеет димерное строение [51]. Отсюда хорошо видно, что изменение акцепторности цикла само по себе не играет определяющей роли в рассматриваемом равновесии, а отражается на нем лишь постольку, поскольку обычно оно связано с соответствующим изменением апикофильности эндоциклических заместителей у атома Р.

Интересен эффект замены одного и, тем более, двух эндоциклических атомов кислорода на атомы азота. Такие соединения уже не обнаруживают склонности к димеризации [46, 54—56]. Из приведенного выше ряда убывающей апикофильности следует, например, что для OR апикофильность больше, чем для NR₂. Поэтому, нуклеофильная атака на фосфор в структуре (XXIII) должна была бы идти с обратной стороны связи Р—О.



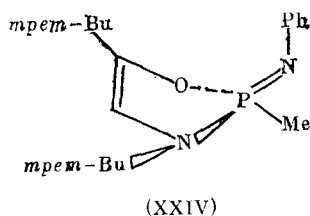
(XXIII)

Следует заметить, однако, что фиксация атомов О и N в почти плоском оксазафосфолановом цикле имеет своим следствием некоторое сближение их апикофильностей. Стереoeлектронный эффект σ-НЭП атома О ослабляет эндоциклическую связь Р—N, в то время как аналогичный эффект для связи Р—О отсутствует из-за ортогональности НЭП атома N. Апикофильность атома кислорода в структуре (XXIII) оказывается поэтому меньше апикофильности его в диоксафосфолановом цикле, а апикофильность эндоциклического атома азота — больше, чем в диазафосфолановом, где стереoeлектронные эффекты практически отсутствуют.

В работах [57, 58] показано, кроме того, что разрыв эндоциклической связи Р—N в 1,3,2-оксазафосфолидинах при нуклеофильной атаке на атом фосфора имеет место с обращением конфигурации последнего. А это согласуется с предположением, что в начально образуемой ТБП интермедиата апикальную позицию занимает не кислород, а азот. В связи с этим была введена концепция апикофильной способности лиганда, описывающая вероятность нахождения его на одной оси с нуклеофилем во время атаки последнего на четырехкоординированный атом фосфора. Апикофильная способность любого лиганда предполагается зависящей от других заместителей у фосфора, природы нуклеофила, растворителя, присутствия металлических ионов и многих других факторов [59].

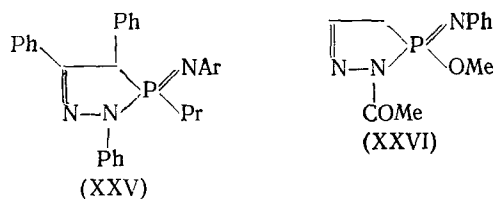
Таким образом, эндоциклический атом азота, хотя и менее апиофильный, чем атом кислорода, в иминопроизводных 1,3,2-оксазафосфоланов (XXIII) обладает большей апиофильной способностью. Причина этого заключается в наличии у него (объемистого) заместителя R' , расположенного примерно в плоскости $O-P-N$, в результате чего нуклеофильная атака на атом фосфора вдоль связи $P-O$ затрудняется и более вероятной становится аналогичная атака с обратной стороны связи $P-N$. Необходимым условием синхронной димеризации в этом случае является *цис*-расположение связей $P-N$ и $N-R$, которое при объемистых заместителях у обоих атомов азота может стать недостижимым. Все это объясняет, почему ФАС с оксаза- или диазафосфолановым циклом теряют свою столь характерную для диоксафосфоланового цикла склонность к димеризации.

Очень характерным в этом смысле оказывается 2-фенилимино-2-метил-3,5-ди(*трет*-бутил)-1,3,2λ⁴-оксазафосфолин (XXIV) с псевдоаксиальным расположением связи $P=N$ [56]:



Даже наличие эндоциклической кратной связи $C=C$ не может обеспечить устойчивую димерную структуру указанного соединения. Объемистые *трет*-бутильные группы в положениях 3 и 5 цикла не позволяют ни одному из эндоциклических гетероатомов занять апикальное положение в фосфорных ТБП гипотетического димера. Этих причин, не говоря уже об электронодонорности экзоциклического заместителя у атома P , вполне хватает, чтобы объяснить исключительно мономерное строение соединения (XXIV).

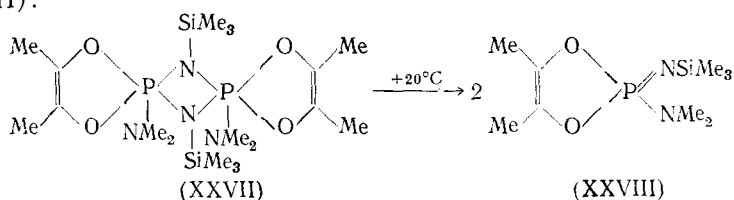
В соответствии с изложенными выше принципами 1,2,3-диазафосфолен (XXV) [60] оказался мономерным:



Причина этого заключается в низкой апиофильности эндоциклического атома азота и недостаточной ЭО фенильной группы у атома фосфора. В то же время соединение (XXVI) с аналогичным диазафосфолановым циклом в момент получения образуется вместе со своим димером [61], что объясняется более высокой апиофильностью соответствующего атома азота вследствие π-акцепторного характера экзоциклического заместителя при нем, большей апиофильной способностью этого атома, обусловленной отсутствием громоздкой фенильной группы у атома углерода в положении цикла 4, а также большей ЭО метоксигруппы у атома P по сравнению с фенильной. Правда, размещение наиболее апиофильного заместителя (OMe) в апикальном положении фосфорной ТБП требует энергетически невыгодного диэкваториального расположения диазафосфоланового цикла. Поэтому через пять дней хранения в виде раствора в бромформе остается только мономерная форма.

Аналогичная ситуация описана в работе [62]. Выделяемый при низкой температуре ($-78^{\circ}C$) кристаллический диазадифосфетидин (XXVII) после растворения в ацетонитриле и хранения в течение суток при комнатной температуре полностью переходит в мономерную форму

(XXVIII):



Диоксафосфолен (XXVIII) при $+20^\circ\text{C}$ представляет собой бесцветную жидкость, которая при -27°C кристаллизуется, но обратно в димерную форму (XXVII) уже не переходит. Термодинамическая нестабильность димера (XXVII) относительно своих мономеров (XXVIII) объясняется как громоздкостью триметилсилильной группы у иминного атома азота, так и электронодонорностью экзоциклических диметил-аминной и метильных групп при пятичленном цикле [62].

* *
*

Подводя итоги, следует отметить, что на сегодняшний день все основные факторы, обуславливающие димеризацию ФАС и влияющие на положение равновесия мономер — димер, хорошо известны. Так называемый фосфолановый эффект, еще недавно носивший отпечаток некоторой «непознанности», объясняется на основе общих представлений о реакционной способности четырехкоординированного атома фосфора и об электронной природе ФА-группы.

Все это дает возможность не только объяснять, но и целенаправленно сдвигать в нужном направлении мономер-димерное равновесие для синтезируемых ФАС, изменяя соответствующим образом электронные и (или) пространственные свойства заместителей при атомах Р и НФА-группы [26].

ЛИТЕРАТУРА

1. Staudinger H., Meyer J. *Helv. Chim. Acta*, 1919, v. 2, p. 635.
2. Gilpin E. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1897, v. 19, p. 352.
3. Жмурова И. Н., Кирсанов А. В. *Журн. общ. химии*, 1960, т. 30, с. 3044.
4. Fowell P., Mortimer C. *Chem. Ind.*, 1960, p. 444.
5. Chapman A., Holmes W., Paddock N., Searle T. J. *Chem. Soc.*, 1961, p. 1825.
6. Жмурова И. Н., Кирсанов А. В. *Журн. общ. химии*, 1961, т. 31, с. 3685.
7. Жмурова И. Н., Войцеховская И. Ю., Кирсанов А. В. Там же, 1961, т. 31, с. 3741.
8. Журавлева Л. П., Кирсанов А. В. Там же, 1962, т. 32, с. 3752.
9. Жмурова И. Н., Драч Б. С. Там же, 1964, т. 34, с. 1441.
10. Жмурова И. Н., Драч Б. С. Там же, 1964, т. 34, с. 3055.
11. Жмурова И. Н., Кирсанов А. В. Там же, 1962, т. 32, с. 2576.
12. Klein H. A., Latscha H. P. *Z. anorg. allg. Chem.*, 1974, B. 406, S. 214.
13. Fluck E., Wachler D. *Lieb. Ann. Chem.*, 1980, S. 1651.
14. Антипин М. Ю., Стручков Ю. Т., Юрченко В. М., Козлов Э. С. *Журн. структ. химии*, 1982, т. 23, с. 72.
15. Антипин М. Ю., Стручков Ю. Т., Тихонина Н. А., Гиляров В. А., Кабачник М. И. Там же, 1981, т. 22, с. 93.
16. Adamson S. W., Bart J. C. J. *J. Chem. Soc., A*, 1970, p. 1452.
17. Романенко Е. А., Поволоцкий М. И. *Теоретич. эксперим. химия*, 1977, т. 13, с. 70.
18. Деркач Г. И., Жмурова И. Н., Кирсанов А. В., Шевченко В. И., Штепанек А. С. В кн.: *Фосфазосоединения*. Киев: Наук. думка, 1965, с. 284.
19. Cox J. W., Corey E. R. *Chem. Commun.*, 1967, p. 123.
20. Almenningsen A., Andersen B., Astrup E. E. *Acta Chem. Scand.*, 1969, v. 23, p. 2179.
21. Sheldrick W. S., Hewson M. J. C. *Acta crystallogr.*, 1975, v. 31, B, p. 1209.
22. Fild M., Sheldrick W. S., Stankiewicz T. *Z. anorg. allg. Chem.*, 1975, B. 415, S. 43.
23. Harris R. K., Wazeer M. I. M., Schlak O., Schmutzler R., Sheldrick W. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1977, p. 517.
24. Cruikshank D. W. J. *Acta crystallogr.*, 1964, v. 17, p. 671.
25. Shaw R. A. *Phosph. and Sulf.*, 1978, v. 4, p. 101.
26. Оллок Г. В кн.: *Фосфоразотистые соединения*. М.: Мир, 1976, с. 24.
27. Radom L., Hahre W. J., Popple J. A. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1972, v. 94, p. 2371.
28. Тарасевич А. С., Нестеренко А. М., Болдескул И. Е. *Теорет. эксперим. химия*, 1982, т. 18, с. 525.
29. Trippett S. *Phosph. and Sulf.*, 1976, v. 1, p. 89.
30. Тарасевич А. С., Егоров Ю. П. *Теорет. эксперим. химия*, 1977, т. 14, с. 809.

31. Козлов Э. С., Гайдамака С. Н., Боровиков Ю. Я., Цыба В. Т., Кирсанов А. В. Журн. общ. химии, 1970, т. 40, с. 2549.
32. Bar I., Bernstein J. Acta crystallogr., 1980, v. 36B, p. 1962.
33. Wolfsberger W. J. J. Fluor. Chem., 1978, v. 11, p. 159.
34. Wolfsberger W. J. J. Organomet. Chem., 1979, v. 173, p. 277.
35. Gorenstein D. G., Luxon B. A., Findley J. B., Momii R. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 4170.
36. Gerlt J. A., Westheimer F. H., Sturtevant J. M. J. Biol. Chem., 1975, v. 250, p. 5059.
37. Schmidpeter A., Luber J. Phosphorus, 1974, v. 5, p. 55.
38. Schmidpeter A., Gross J., Schrenk E., Sheldrick W. S. Phosph. and Sulf., 1982, v. 14, p. 49.
39. Тихонина Н. А., Тимофеева Г. Н., Матросов Е. Н., Гиляров В. А., Кабачник М. И. Журн. общ. химии, 1975, т. 45, с. 2414.
40. Sheldrick W. S., Schomburg D., Schmidpeter A., von Griegern T. Chem. Ber., 1980, B. 113, S. 55.
41. Schmidpeter A., Tautz H., Schreiber F. Z. anorg. allg. Chem., 1981, B. 475, S. 211.
42. Day R. O., Holmes R. R., Tautz H., Weinmaier J. H., Schmidpeter A. Inorg. Chem., 1981, v. 20, p. 1222.
43. Berry R. S. J. Chem. Phys., 1960, v. 32, p. 933.
44. Tautz H., Schmidpeter A. Chem. Ber., 1981, B. 114, S. 825.
45. Гиляров В. А., Тихонина Н. А., Андрианов В. Г., Стручков Ю. Т., Кабачник М. И. Журн. общ. химии, 1979, т. 48, с. 732.
46. Marre M. R., Sanches M., Brazier J. F., Volf R., Bellen J. Canad. J. Chem., 1982, v. 60, p. 456.
47. Gibson J. A., Roschenthaler G.-V., Schomburg D., Sheldrick W. S. Chem. Ber., 1977, B. 110, S. 1887.
48. Roschenthaler G.-V., Storzer W. Z. Z. Naturforsch., 1982, B. 37 B, S. 281.
49. Kawashime T., Inamoto N. Bull. Chem. Soc. Japan, 1976, v. 49, p. 1924.
50. Кухарь В. П., Гришук Е. В., Рудавский В. П., Гиляров В. А. Журн. общ. химии, 1980, т. 50, с. 1477.
51. Кухарь В. П., Гришук Е. В., Калибачук Н. Н. Там же, 1982, т. 52, с. 2227.
52. Крам Д. Основы химии карбанонов. М.: Мир, 1967, с. 30.
53. Majoral J.-P., Kraemer R., N'Gando M'Pondo T., Navech J. Tetrahedron Letters, 1980, v. 21, p. 1307.
54. Кабачник М. И., Тихонина Н. А., Гиляров В. А., Королев Б. А., Пудовик М. А., Кибардина Л. К., Пудовик А. Н. Журн. общ. химии, 1982, т. 52, с. 1033.
55. Балицкий Ю. В., Голодобов Ю. Г., Юрченко В. М., Антипин М. Ю., Стручков Ю. Т., Болдескул И. Е. Там же, 1980, т. 50, с. 291.
56. Болдескул И. Е., Тарасевич А. С., Антипин М. Ю., Стручков Ю. Т., Балицкий Ю. В. Там же, 1982, т. 52, с. 1549.
57. Cooper D. B., Hall C. R., Harrison J. M., Inch T. D. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1977, p. 1969.
58. Hall C. R., Williams N. E. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1981, p. 2746.
59. Hall C. R., Inch T. D., Lawston T. W. Tetrahedron Letters, 1979, p. 2729.
60. Baccolini G., Todesco P. E., Bartoli G. Phosph. and Sulf., 1981, v. 10, p. 387.
61. Арбузов Б. А., Дианова Э. Н. Докл. АН СССР, 1980, т. 255, с. 1117.
62. Zeiss W. Angew. Chem., 1976, B. 88, S. 582.

Институт органической химии АН УССР, Киев