

УДК 547.341

## 1, 3, 2-ДИГЕТЕРОФОСФАЦИКЛАНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ШЕСТИКООРДИНИРОВАННЫЙ АТОМ ФОСФОРА

*Черкасов Р. А., Полежаева Н. А.*

Приводятся данные о методах синтеза, строении, физических и химических свойствах циклических соединений шестикоординированного фосфора —  $\lambda^6$ -1,3,2-дигетерофосфацикланов, в которых атом фосфора включен в один, два или три гетероцикла, содержащих связи Р—О или Р—N. Описаны динамическая стереохимия и равновесные диссоциативные, а также тautомерные процессы с их участием. Анализируется роль Р(VI)-интермедиатов в реакциях фосфорорганических соединений трех-, четырех- и пятикоординированного фосфора.

Библиография — 140 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	287
II. Синтез и реакции . . . . .	288
III. Молекулярная структура и динамическая стереохимия . . . . .	299
IV. Равновесные процессы Р(V) $\rightleftharpoons$ Р(VI) . . . . .	304
V. Циклические соединения шестикоординированного фосфора как интермедиаты реакций фосфорорганических соединений . . . . .	310

### I. ВВЕДЕНИЕ

Соединения шестикоординированного фосфора — фосфораты стали интенсивно изучаться лишь в последнее десятилетие, хотя первое описание этого типа веществ относится к 1954 г. и связано с изучением аддукта  $\text{PCl}_5$  с пиридином (см. [1, 2] и приведенные там ссылки). Известно большое число неорганических «ат»-комплексов, образованных соединениями пятикоординированного фосфора и веществами основного характера [3], а также циклических и ациклических органилгалогенфосфоратов [4]. Позднее были описаны циклические фосфораты с шестью связями Р—С и ароматическими заместителями и, наконец,  $\lambda^6$ -1,3,2-дигетерофосфацикланы моно-, би- и трициклической структуры. Отдельные аспекты химии соединений шестикоординированного фосфора затрагиваются в обзорных работах [5—8].

В настоящее время известно значительное количество соединений Р(VI) и их число продолжает расти, что, несомненно, свидетельствует о заметно большей роли этих соединений в химии фосфора, чем до сих пор предполагалось. Важное значение, по-видимому, имеют шестикоординационные интермедиаты в реакциях фосфорорганических веществ, содержащих атом фосфора меньшей координации. Получены интересные данные о пространственном строении фосфоратов и о равновесных процессах с их участием.

Анализ литературного материала показывает, что стабильность соединений шестикоординированного фосфора резко возрастает при включении атома фосфора в один или несколько циклов, главным образом пятичленных. Известные к настоящему моменту ациклические аллокси-фосфораты [9] устойчивы лишь в растворах.

В настоящем обзоре впервые предпринята попытка систематизации имеющегося литературного материала об 1,3,2-дигетерофосфацикланах, содержащих атом Р(VI), входящий в состав одного, двух или трех циклов, в основном четырех- или пятичленных, и связанный с несколькими

гетероатомами (O, N). В обзоре использованы сведения о методах синтеза, строении, физико-химических и химических свойствах этих соединений, динамических и равновесных процессах с их участием, роли соединений P(VI) в качестве интермедиатов химических реакций фосфорорганических соединений (ФОС).

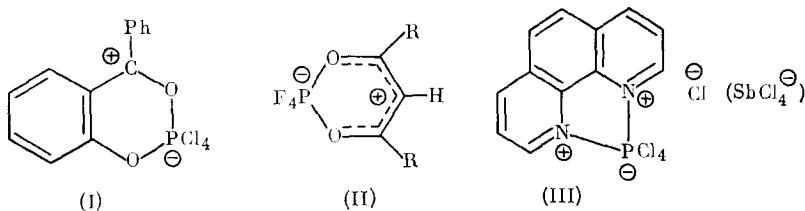
Материал о соединениях шестикоординированного фосфора 1,3,2-дигетерофосфациклановой структуры, суммированный в настоящем обзоре, дополняет сведения о реакционной способности подобных гетероциклических соединений, содержащих атомы трех- [10], четырех- [11] и пятикоординированного [12] фосфора, и вместе с ними, на наш взгляд, создает цельную картину химии 1,3,2-дигетерофосфацикланов.

## II. СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ

Известны фосфораты двух типов: солевые (ионные) структуры, в которых атом фосфора входит в состав P(VI)-аниона или (реже) — P(VI)-катиона, и нейтральные молекулы, существующие в виде биполярных ионов с атомом фосфора, имеющим анионидный характер. Удобным аналитическим критерием установления координации атома фосфора, равной шести, является высокое экранирование ядра  $^{31}\text{P}$ (VI); оно проявляется в том, что сигналы в спектрах ЯМР сдвигаются в очень сильные поля ( $-70 \div -300$  м. д.). Как уже указывалось, циклизация P(VI)-ссоединений способствует возрастанию их устойчивости; ациклические органилфосфораты  $(\text{MeO})_6\text{P}^-$  и  $(\text{EtO})_6\text{P}^-$  идентифицированы методом ЯМР  $^{31}\text{P}$  в растворах и разлагаются при попытке выделения из них [9].

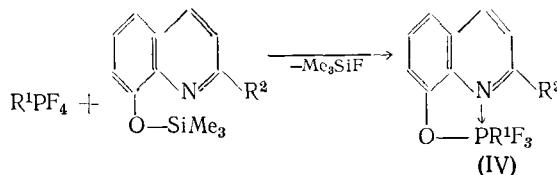
## 1. Моноциклические фосфораты

Наиболее распространенным методом получения моноциклических фосфоратов является реакция пентагалогенидов фосфора с бифункциональными нуклеофилами, в процессе которой происходит замещение одного из атомов галогена у пятикоординированного фосфора и образование шестой связи фосфор — элемент за счет донорно-акцепторного взаимодействия электронодефицитного P(V)-атома со вторым основным центром бидентатного органического лиганда. Реакция *o*-гидроксибензофенона с  $\text{PCl}_5$  с количественным выходом приводит к шестичленному циклическому фосфорату (I), которому на основании спектральных данных и высокого значения дипольного момента (9,17 Д) приписана структура биполярного иона [13].



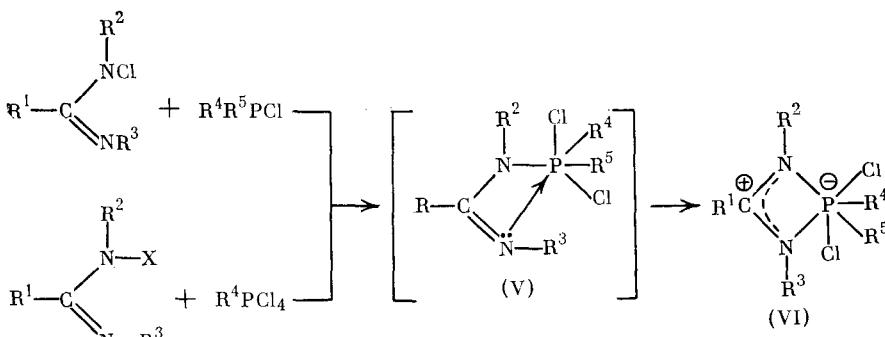
$\beta$ -Дикарбонильные соединения, очевидно, реагируют в енольной форме, как при образовании  $\lambda^6$ -1,3,2-диоксафосфоринана (II) [14, 15]. Замещение нейтральным азотным основанием сопровождается кватернизацией донорного центра (в структуре (III)) [16, 17], а прочность донорно-акцепторной связи возрастает при введении к атому фосфора электронно-акцепторных заместителей, например при  $R' = F$  в фосфорате (IV) [18, 19].

Наличием донорного центра в подходящем положении замещающего реагента часто обеспечивается образование шестикоординированных структур в ходе реакций нуклеофильного замещения у пятикоординированного фосфора.



$\text{R}^1 = \text{F, Me, Et, Ph}$ ;  $\text{R}^2 = \text{H, Me}$

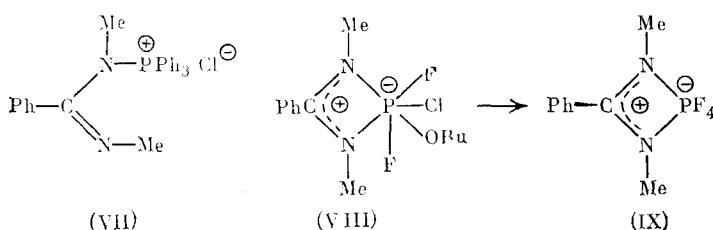
Внутримолекулярная циклизация  $\text{N},\text{N}'$ -диалкил- $\text{N}$ -галогенфосфорилиамидинов (V), образующихся при взаимодействии  $\text{N},\text{N}'$ -дизамещенных амидинов с хлоридами трех- или пятикоординированного фосфора, позволила получить серию фосфоратов (VI), содержащих 1,3,2-диазафосфетидиновый цикл [20–23]. Отметим, что реакция  $\text{N}$ -хлорамидинов по сути дела представляет собой 1,1-присоединение фрагмента  $\text{N}-\text{Cl}$  к  $\text{P}(\text{III})$ -атому хлорфосфина:



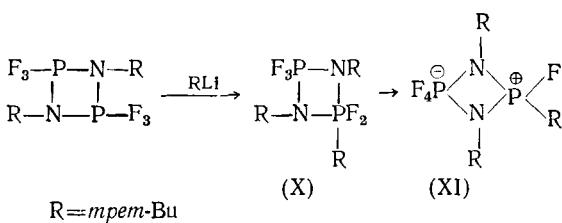
$\text{X} = \text{H, SiMe}_3$ ;  $\text{R}^1 = \text{Ph, CCl}_3, \text{CF}_3$ ;  $\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{алкил}$ ;  $\text{R}^4, \text{R}^5 = \text{алкил, арил, галоген}$

При реакции  $\text{N},\text{N}'$ -диметил- $\text{N}$ -триметилсилабензамидина с *бис*-(*o*-фенилендиокси)хлорфосфораном образуются трициклические фосфораты [20].

Стабильность четырехчленных моноциклических фосфоратов (VI) сильно зависит от характера заместителей у фосфора и в триаде  $\text{N}-\text{C}-\text{N}$ . Наиболее устойчиво бензамидиниевое производное с четырьмя атомами хлора у фосфора (VI),  $\text{R}^1 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{Cl}$ . Замена фенильной группы у амидиниевого углерода на акцепторные  $\text{CCl}_3$  и  $\text{CF}_3$  дестабилизирует  $\text{P}(\text{VI})$ -структуру, вызывая обратимую  $\text{P}\rightarrow\text{C}$ -миграцию атома хлора [22] (см. гл. IV). К такому же результату приводит увеличение объема заместителей у атомов азота и введение к фосфору двух фенильных групп. В последнем случае процесс миграции становится необратимым. Три фенильные группы у фосфора делают устойчивой лишь фосфониевую соль (VII) [23], а бутоксильная вызывает диспропорционирование аллоксифосфората (VIII) до тетрафтораналога (IX) [21].

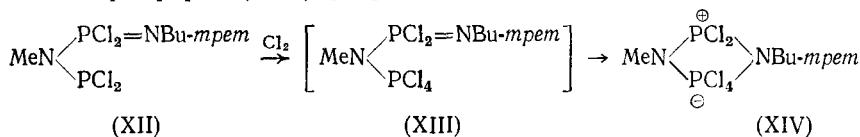


Соединения шестикоординированного фосфора могут оказаться стабильнее фосфоранов аналогичного строения. Так, наличие объемистых заместителей в диазадифосфетидиновом цикле вызывает перегруппировку фосфорана (X) в соответствующий фосфорат (XI) [24].

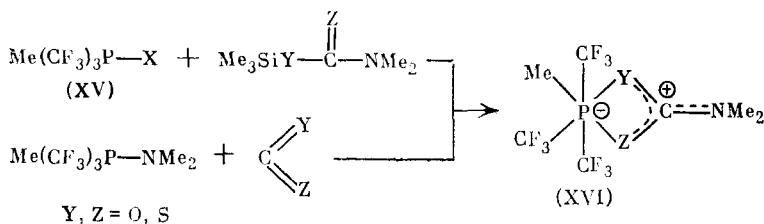


$\text{R} = m\text{-}p\text{et}-\text{Bu}$

Внутримолекулярное присоединение нуклеофильного иминного азота к атому P(V), вызывающее образование стабильных фосфоратов, может происходить настолько легко, что, например, при хлорировании аминофосфимина (XII) возникающий фосфоран (XIII) тотчас перегруппированывается в фосфорат (XIV) [25]



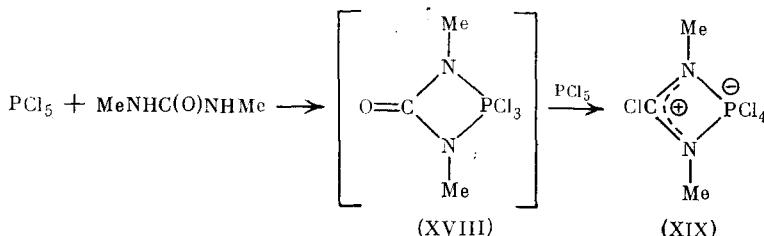
Аналогичным образом реакции галогенфосфоранов (XV) с силикарбаматами приводят к фосфорат-карбаматам (XVI) с высоким выходом [26—28]. Последние получаются также при внедрении  $\text{CO}_2$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$  в связь P—N аминофосфоранов (XVII).



Монотиокарбаматы (XVI),  $\text{Y}=\text{O}$ ,  $\text{Z}=\text{S}$ , количественно превращаются в дитиопроизводные при обработке сероуглеродом. Резонанс атома фосфора в фосфетидинах (XVI) характеризуется сигналом в очень высоких полях ( $-251 \div -298$  м. д.).

Образование соединений P(VI) из фосфоранов может происходить и в результате присоединения к электрофильному атому P(V) «внешних» нуклеофилов — анионов, протонсодержащих нуклеофильных реагентов и нейтральных *n*-донорных льюисовских оснований.

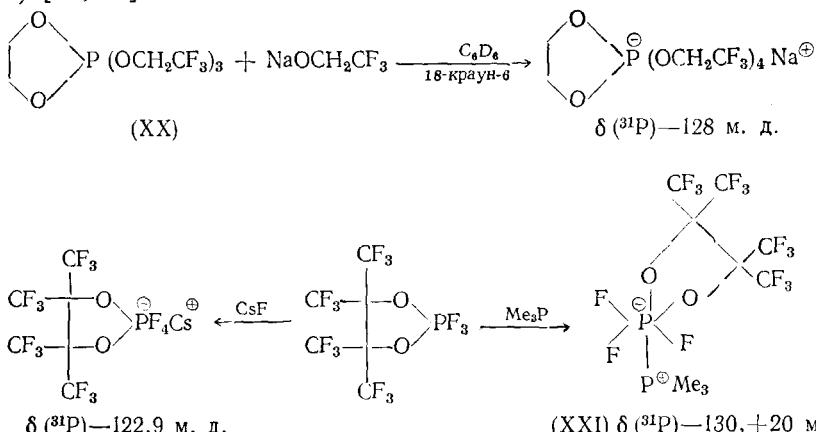
При взаимодействии N,N'-диметилмочевины с  $\text{PCl}_5$  образуется фосфорат с диазафосфетидиновым циклом (XIX) в результате хлорирования первоначально возникающего фосфорана (XVIII) [29—31]



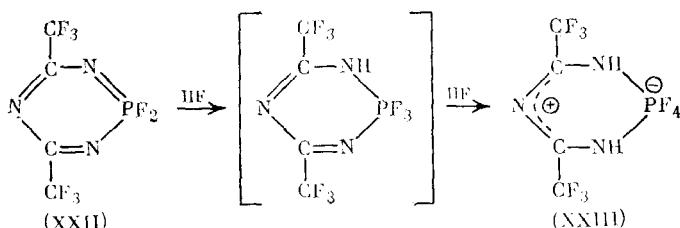
Дальнейшее замещение атомов хлора в (XIX) при действии диметилмочевины приводит к фосфорату спиранового типа, который, однако, выделять из раствора не удается [32].

Моноциклические фосфораны, характеризующиеся выраженной льюисовой кислотностью, легко реагируют с анионами, переходя в устойчивые фосфораты. Так, фосфоран (XX) в присутствии краун-эфира переводится алкоголятом в соответствующий фосфорат натрия [33], а перфторпинаконтрифтормонакарбонат присоединяет как анион фтора, так и

нейтральную молекулу триметилфосфина, образуя устойчивые фосфораты с характерными химическими сдвигами ядер фосфора P(VI) и P(IV) в (XXI) [34, 35].



Описано образование шестичленного моноциклического фосфората (XXII) в результате присоединения фтористого водорода по триаде  $\text{N}-\text{P}=\text{N}$  циклофосфазена (XXII).



Структура биполярного фосфората (XXIII) доказана ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  ( $\delta(^{31}\text{P}) = 162,7 \text{ м. д.}$ ) спектрами и масс-спектрометрически [36].

Термическая и гидролитическая стабильность фосфоратов близка к соответствующим свойством фосфоранов. Хлорсодержащие фосфораты обычно очень чувствительны к влаге, в то время как некоторые фторсодержащие соединения проявляют значительную гидролитическую стабильность [37].

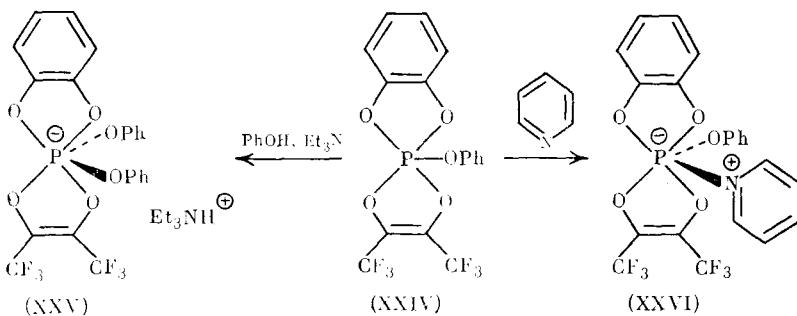
Как отмечалось, для идентификации фосфоратов удобно использовать характерное для них высокопольное расположение сигнала P(VI) в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$ . Для моноциклических фосфоратов значения  $\delta(^{31}\text{P})$  лежат в интервале  $-100 \div -200 \text{ м. д.}$ , а для ациклических P(VI)-соединений величины  $\delta(^{31}\text{P})$  достигают  $-300 \text{ м. д.}$  [38, 39]; во фторсодержащих фосфоратах атом фосфора резонирует обычно в несколько более слабых полях [40]. Экранирование ядра фосфора, как правило, уменьшается при включении P(VI)-атома в одно или более пятичленных колец (см. гл. III).

## 2. Бициклические фосфораты

Известно, что введение атома фосфора в один или два гетероцикла стабилизирует гипervalентные структуры [12]. Это в равной мере справедливо и для соединений P(VI): устойчивость фосфоратов растет при переходе от ациклических к моно- и бициклическим и далее к трициклическим  $\lambda^6$ -фосфацикланам.

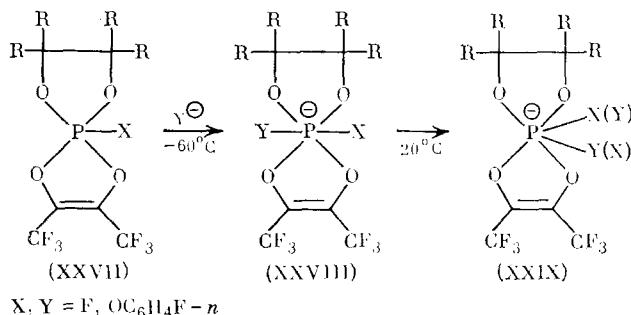
Наиболее распространенным способом получения бициклических фосфоратов является присоединение ионных или нейтральных нуклеофилов к P(V)-атому соответствующих спирофосфоранов. Присоединение фенолят-иона или пиридина к спирофосфорану (XXIV) приводит к спирофосфоратам (XXV) и (XXVI) соответственно с двумя би- и двумя моноден-

татными лигандами [41, 42].



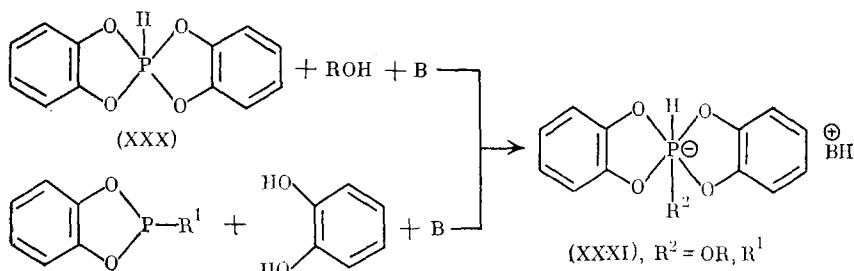
Ионное соединение (XXV) более стабильно, чем биполярный ион (XXVI); последний при длительном нагревании регенерирует исходный фосфоран.

В результате присоединения ионных нуклеофилов к фосфоранам (XXVII) образуются более стабильные *цис*-фосфораты (XXIX), которые являются продуктами термодинамически контролируемой реакции; при кинетическом контроле возникают *транс*-изомеры (XXVIII), претерпевающие с повышением температуры *транс*-*цис*-изомеризацию [41, 43—48].

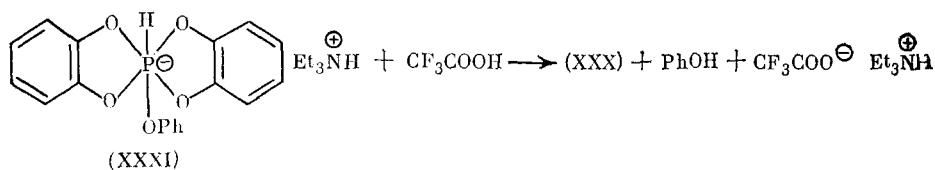


X, Y = F, OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F - n

Интересную группу фосфоратов составляют соединения с Р—Н-связью—гидрофосфораты, которые могут быть синтезированы из гидрофосфоранов (XXX) при действии спиртов в основной среде [49—55] или взаимодействием моноциклических фосфонитов с пирокатехином в тех же условиях [49, 56—60].



Гидрофосфораты (XXXI), R<sup>2</sup>=OPh, при действии кислот в ряде случаев регенерируют фосфораны по реакции, обратной образованию P(VI)-соединений [50].

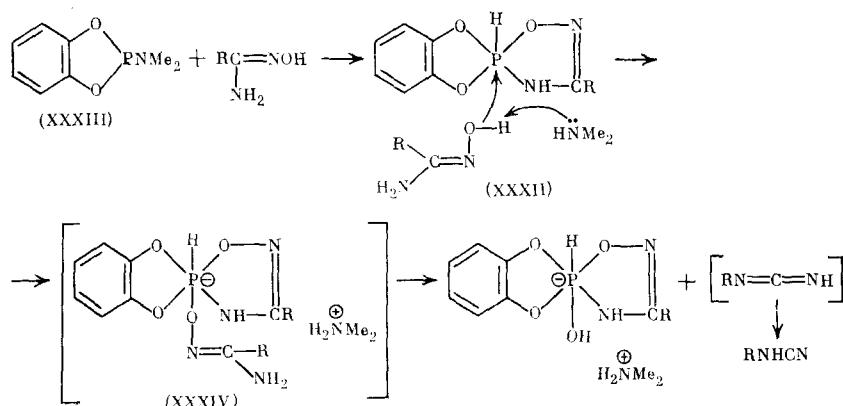


Уксусная кислота не вызывает этого распада, т. е. основность фосфората (XXXI) является промежуточной между основностью  $\text{MeCOO}^-$  и  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ .

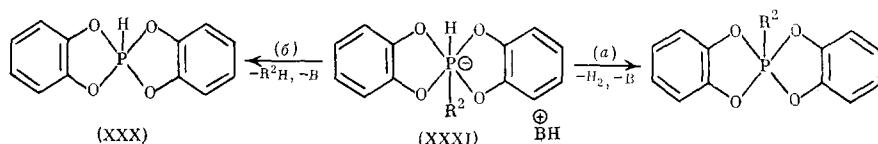
Легкость образования фосфоратов из спирофосфоранов и нуклеофильных реагентов зависит от льюисовской кислотности P(V)-атомов и возрастает с увеличением электроноакцепторности циклических заместителей [54]. Наибольшую склонность переходит в соединения P(VI) обнаруживают спирофосфораны, содержащие 4,5-бензо-1,3,2-диоксафосфлановые циклы; спирофосфораны с алкилендиоксизаместителями при взаимодействии со спиртами гидрофосфоратов не образуют [55].

Спирофосфораны (XXXII) — производные пирокатехина и амидоксимов достаточно электрофильны, чтобы присоединять в присутствии оснований в неполярных растворителях протонные нуклеофилы — метanol, аминоспирты, амидоксимы, хотя с пиридином взаимодействия в этих условиях не наблюдалось [53]. В полярных растворителях фосфораты разлагаются до симметричных фосфоранов.

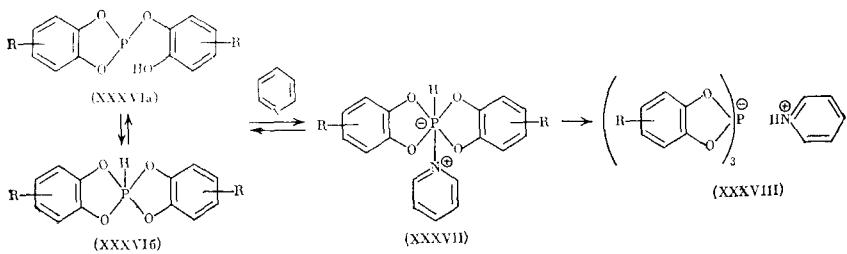
Необычно проходит взаимодействие фосфолана (XXXIII) с амидоксимом в среде бензол — эфир. Замещение диметиламиногруппы и последующая реакция фосфорана (XXXII) с амидоксимом проходит через стадию гидрофосфората (XXXIV), в котором происходит разрыв связи N—O. Это приводит к фосфорату (XXXV), содержащему P—OH- и P—H-группы — первому из описанных гидроксифосфоратов [53].



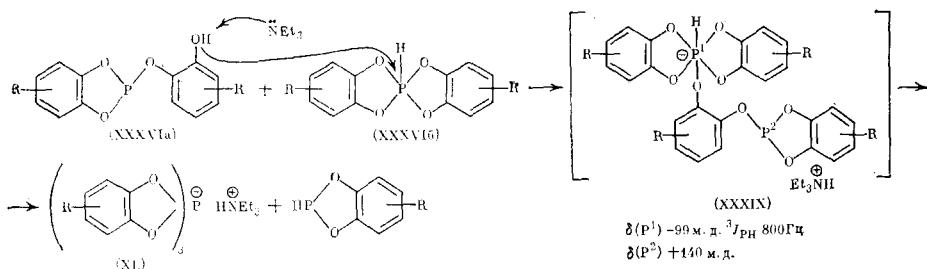
При повышенных температурах гидрофосфораты (XXXI),  $B=\text{Et}_3\text{N}$ , разлагаются. Путь распада зависит от природы экзоциклического заместителя  $R^2$ : при  $R^2=\text{Me}$ , трет- $\text{Bu}$ ,  $\text{Ph}$  выделяется водород и получаются алкил(фенил)спирофосфораны (путь *a*). Наличие у фосфора лучше уходящих групп ( $R^2=\text{Ph}$ ,  $\text{OMe}$ ) обусловливает регенерацию амина и гидрофосфорана (XXX) (путь *b*) [56—60].



Спирофосфораны (XXXVI) при растворении в пиридине реагируют с ним. Изучена динамика этого процесса (см. гл. IV) и выделен очень гигроскопичный фосфорат (XXXVII) [42, 61—63], который в течение 24 ч превращается в трициклический фосфорат (XXXVIII)



В присутствии более сильных оснований (триэтиламин, триэтилендиамин, дизопропиламин) реакция не останавливается на стадии гидрофосфората, а сразу образуется трициклический фосфорат. Полагают [63], что более сильные (более жесткие) основания реагируют с таутомерной P(III)-формой гидрофосфорана (XXXVIa), которая с участием гидрофосфорана (XXXVIb) образует фосфит-фосфорат (XXXIX) и далее фосфорат (XL)

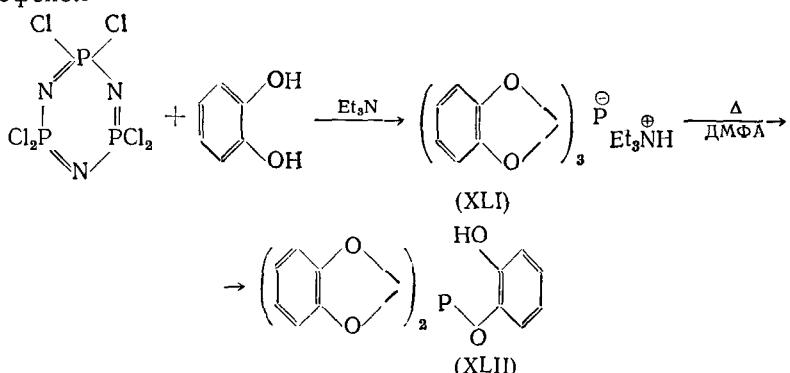


Аналогичный процесс протекает, вероятно, и в случае спирофосфоранов со связью P—OH [64].

### 3. Трициклические фосфораты

Из всех известных к настоящему времени производных шестикоординированного фосфора трициклические фосфораты, наряду с галогенфосфоратами, составляют наиболее многочисленную группу соединений. Включение атома P(VI) в октаэдрическую структуру спиротрициклофосфората, особенно построенную из трех пятичленных циклов, резко повышает ее термодинамическую стабильность (понижает энергию молекулы). Не удивительно поэтому, что трициклические фосфораты были синтезированы и охарактеризованы одними из первых среди органических соединений с шестикоординированным атомом фосфора.

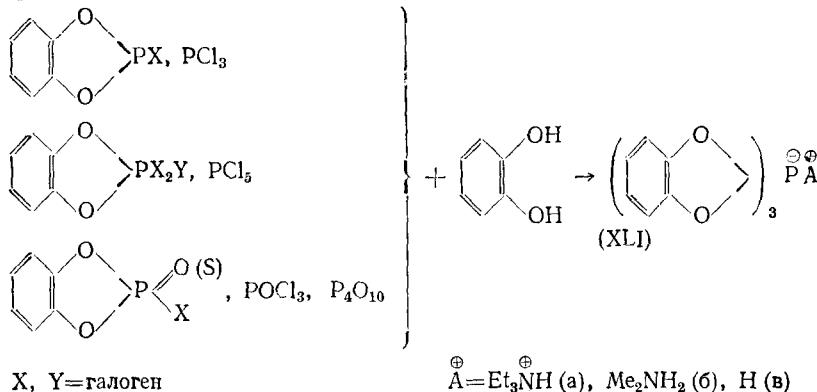
Первый трициклофосфорат был получен в результате неожиданной и интересной реакции гексахлорциклотрифосфазена с пирокатехином в присутствии триэтиламина [65—70]. Аналогичным образом реагирует и *o*-аминофенол



При длительном нагревании фосфората (XL) в безводном ДМФА образуется фосфоран (XLII), а в присутствии влаги — *трист-(o-гидрокси-*

фенил)fosфат. Последний получается также при гидролизе (XLI) горячей водой и ацидолизе минеральными кислотами.

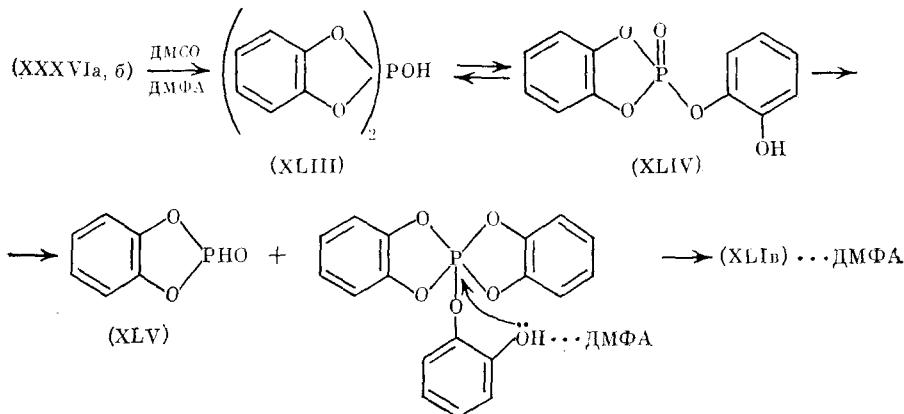
Термодинамическая выгодность образования *трис*(диоксифенилен)-фосфорат-аниона предопределяет течение многих реакций соединений трех-, четырех- и пятикоординированного фосфора с пирокатехином в присутствии оснований [12, 71—74] или с дилитиевой солью пирокатехина [75].



2,2'-Дигидроксибифенил в реакции с  $\text{PCl}_5$  образует фосфорат с тремя семичленными циклами [74].

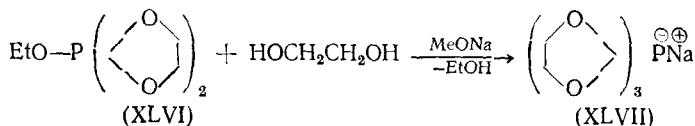
Фосфорат (XLIV) стабилен только в основной среде (ДМФА, ДМСО, амины) и, по-видимому, в растворах существует в виде свободной кислоты [71]; в слабоосновных растворителях, как полагают [64], это соединение находится в тautомерной P(V)-форме (XLII).

Образование трициклофосфората типа (XLIV) происходит в результате окисления гидрофосфоранов (XXXVI $a$ , б) ДМСО, серой или иодом в среде ДМФА. Реакция, очевидно, проходит через стадию гидроксифосфорана (XLIII), взаимодействующего со своей таутомерной фосфатной формой (XLIV), и завершается образованием фосфита (XLV) и фосфората (XLIV), связанного в Н-комплекс с молекулой растворителя [64].



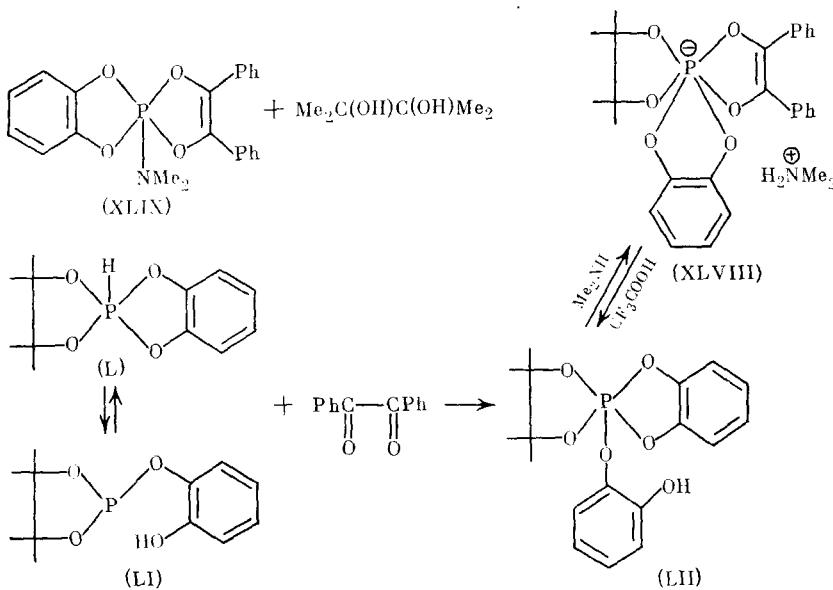
Плодотворными в целях синтеза фосфоратов оказались реакции замещения подвижных лигандов в фосфоранах бифункциональными соединениями и реакции присоединения бидентатных лигандов к соединениям трехвалентного фосфора.

Первый из этих принципов был положен в основу синтеза алифатического трициклического фосфората (XLVII) реакцией этиленгликоля со спироfosфораном (XLVI) [76].

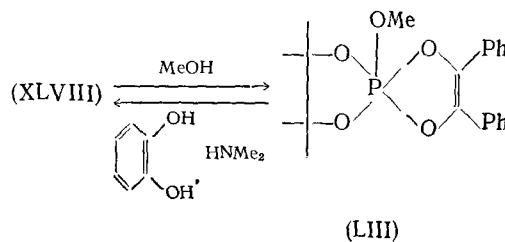


Соединение (XLVII) не плавится до разложения (300—310° С). Попытки получить этим способом другие алифатические трициклофосфораты оказались безуспешными.

Аналогичным образом фосфорат (XLVIII), построенный из трех различных циклов, возникает при замещении диолом эндоциклической диметиламиногруппы в спирофосфоране (XLIX). К этому же λ<sup>6</sup>-фосфацикликлану (XLVIII) можно пройти, используя взаимодействие гидрофосфорана (L) (по-видимому, участвующего в реакции в своей таутомерной фосфитной форме (LI)) с бензилом в присутствии диметиламина [77—82].

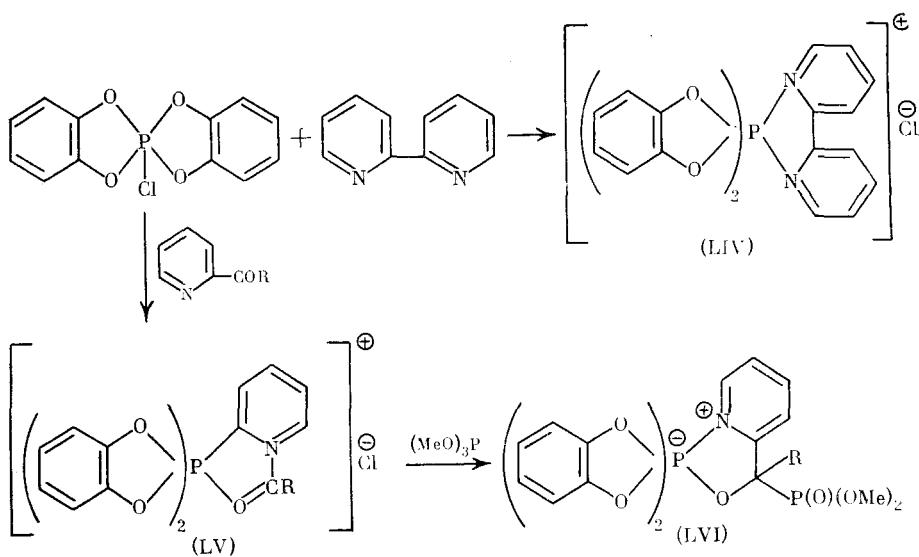


Действие трифторуксусной кислоты на фосфорат (XLVIII) переводит его в фосфоран (LII). Метанолиз (XLVIII), вызывает элиминирование пирокатехина и приводит к фосфорану (LIII) и, наоборот, пирокатехин и диметиламин при комнатной температуре легко превращают метоксифосфа(V)циклан (LIII) в фосфорат (XLVIII) [78, 81].



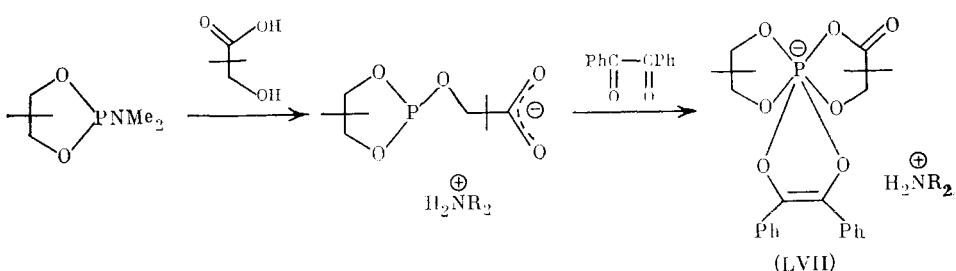
Эти реакции отражают сравнительную легкость взаимопревращений P(V) ⇌ P(VI) в присутствии кислот и оснований (см. гл. IV).

Замещение с последующей внутримолекулярной циклизацией путем образования донорно-акцепторной связи N→P позволило синтезировать катионные соединения с шестикоординированным фосфором [43, 83, 84] на основе бипиридила и пиридилкетона:

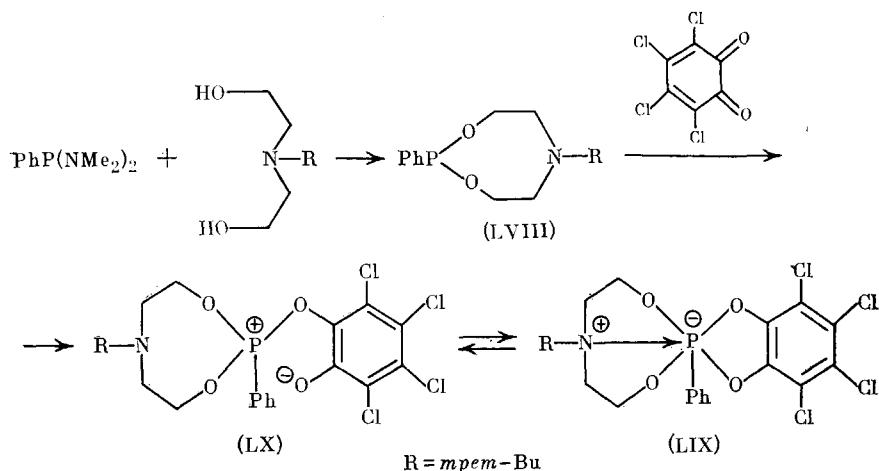


Анионный обмен хлора в фосфорате (LIV) позволяет получить другие соединения P(V), в том числе экзотическую молекулу, в которой шестикоординированный фосфор находится как в анионной, так и в катионной частях [43]. Фосфорат (LV) вступает в реакцию Арбузова, образуя фосфонато-фосфорат (LVI) в виде двух спектрально различающихся диастереизомеров [84] (см. ниже).

Второй из принципов повышения координационного числа атома фосфора до шести с образованием трициклических фосфоратов связан с присоединением бифункциональных нуклеофилов к атому фосфора циклофосфитов, имеющих в экзоциклическом заместителе группировку, способную присоединяться к фосфорному центру [85]. Так, реакции циклических амидофосфитов с оксикислотами и далее — с  $\alpha$ -дикетонами приводят к трициклофосфоратам (LVII).

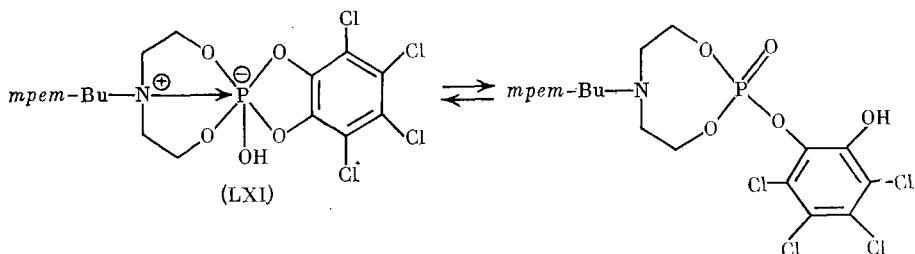


Аналогично, фосфит (LI) переводится в фосфорат (XLVIII), а 1,3,6,2-диоксазафосфацинан (LVIII), полученный из амидафосфонита и N-*трет*-бутилдиэтаноламина, с хлоранилом дает фосфорат (LIX), в котором координация фосфора, равная шести, обусловлена возникновением трансаннулярной связи N $\rightarrow$ P [86].

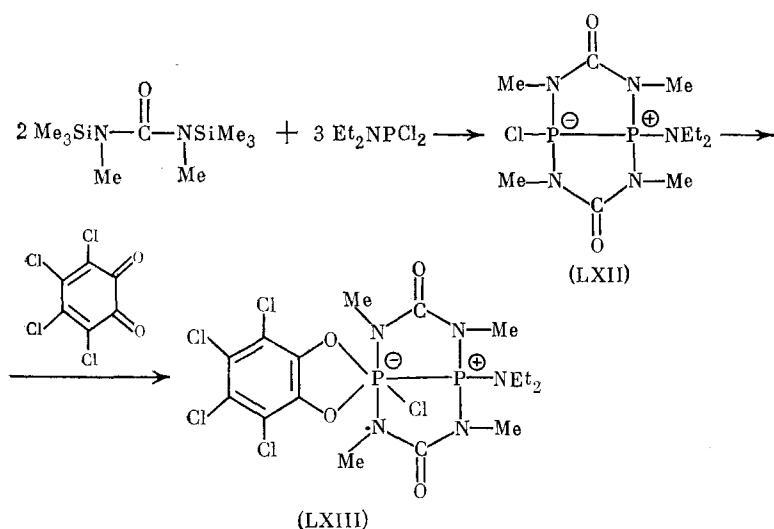


Авторы [86] полагают, что в системе имеет место равновесие  $(LX) \rightleftharpoons (LIX)$ , о котором свидетельствует обнаружение двух сигналов в спектрах ЯМР  $^{31}P$  — 14,5 (LX) и —96,2 м. д. (LIX) в соотношении 2 : 3.

Взаимодействие N-трет-бутилдиэтаноламина с амидом или хлорангидридом пирокатехинфосфористой кислоты приводит только к фосфрату типа (XLII) [87]. В реакции фосфористой кислоты, содержащей 1,3,6,2-диоксазафацинановый цикл, с тетрахлор-*o*-бензохиноном получена равновесная смесь фосфората с фрагментом Р—OH (LXI) и фосфата [86].

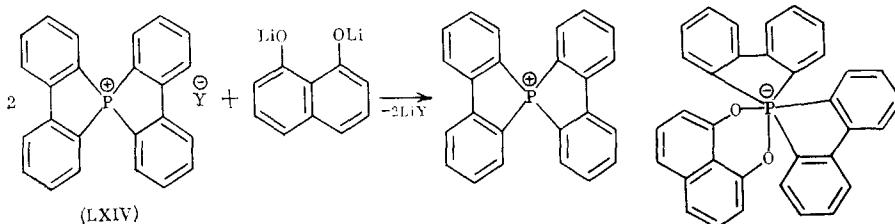


С целью синтеза трициклических фосфоратов дикарбонильные соединения подвергались взаимодействию не только с циклофосфитами, но и с циклическими фосфониевыми соединениями. Так, присоединением хлоранила по анионоидному атому фосфора в конденсированной бициклической структуре (LXII) получен первый фосфорат со связью Р—Р (LXIII).

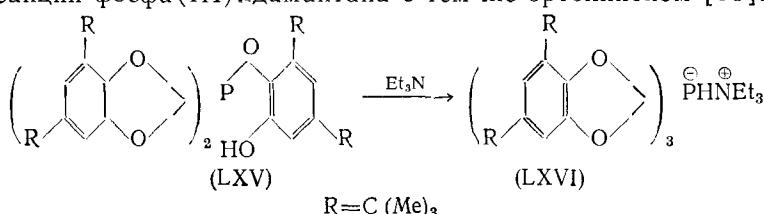


Атом хлора у фосфора может быть обменен на фтор под действием трехфтористого мышьяка (но не фтористого натрия) [88].

Спироциклическая фосфониевая соль (LXIV) взаимодействует с солями пирокатехина или 1,8-нафтилиндиола, образуя фосфорат, в котором атом P(VI) является составной частью двух фосфолановых и одного 1,3,2-диоксафосфоринанового цикла [75]



Фосфоран (LXV) был получен в реакции 3,5-ди(*трет*-бутил) ортохинона с белым фосфором в присутствии 3,5-ди(*трет*-бутил)пирокатехина в качестве восстановителя [89]. Добавление триэтиламина к (LXV) вызывает выпадение осадка фосфората (LXVI), который образуется также в реакции фосфа(III)адамантана с тем же ортохиноном [90].

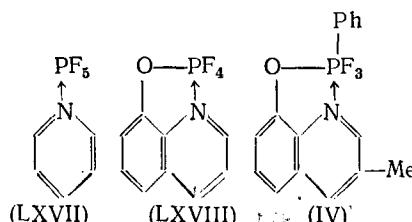


В работе [91] описан термолиз димера  $(\text{MeNPF}_3)_2$ , в результате которого образуются сложные полиэдрические структуры, включающие атомы шестикоординированного фосфора.

### III. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ДИНАМИЧЕСКАЯ СТЕРЕОХИМИЯ

Рентгеноструктурный анализ ациклических [92—94], моноциклических [15, 18, 19, 26—28, 30, 35], спиробициклических [45] и спиротрициклических [44, 70] соединений шестикоординированного фосфора позволил однозначно установить их тетрагонально-бипирамидальную структуру с большим или меньшим искажением октаэдрического остова, зависящим от природы лигандов, связанных с центральным атомом P(VI).

Длина связи N—P в азотистых комплексах P(VI), образованных путем межмолекулярного (LXVII) или внутримолекулярного (LXVIII), (IV) связывания атома азота с фосфором, больше длины обычной одинарной связи азот — фосфор (1,769 Å) [18, 19, 94].



В ряду нейтральных P(VI)-комплексов (IV), (LXVII), (LXVIII) обнаруживается заметное ослабление связи N→P: 1,898 Å (LXVII), 1,911 Å (LXVIII) и 1,980 Å (IV), что определяется уменьшением льюисовой кислотности группировок  $\text{PF}_5 > \text{POF}_4 > \text{POF}_3\text{Ph}$ . Показательно, что влияние других лигандов отражается и на длине связи P—F. Так, в (LXVIII) длина P—F уменьшается с падением электроотрицательности *транс*-лиганда в ряду F—P(F) > F—P(←N) > F—P(O) [18].

В молекулярной структуре (IV) обнаружено существенное искажение правильной геометрии октаэдра, выражющееся в отклонении связей  $\text{PF}^1$ ,  $\text{PF}^2$  и  $\text{PO}$  от связи  $\text{P}-\text{C}$ . Это может быть следствием отталкивания копланарных связей  $\text{P}-\text{O}$  и  $\text{P}-\text{F}$  от связи  $\text{P}-\text{C}$ , которая характеризуется высокой электронной плотностью на ней [19]. Подобное же отклонение атомов фтора от азота наблюдали в комплексе (LXVII) [94].

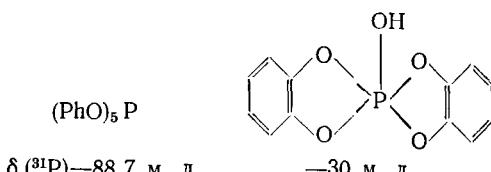
Удлинение связей фосфор — азот (1,91 и 1,85 Å) по сравнению с одинарной найдено и в четырехчленном цикле цвиттер-ионного комплекса (XIX) [30]. В то же время связи  $\text{C}-\text{N}$  (1,34 и 1,19 Å) заметно короче обычных (1,48 Å), и это предполагает делокализацию положительного заряда в триаде  $\text{N}-\text{C}-\text{N}$  и частичную двоесвязность связей  $\text{C}-\text{N}$ . Одной из причин образования «длинных» связей  $\text{P}-\text{N}$  в (XIX) может быть угловое напряжение в четырехчленном фосфорном гетероцикле.

По этой же причине заметно удлиняются по сравнению с фосфоратом (XLIIa) связи  $\text{P}-\text{O}$  в комплексах (XVI) (1,82 и 1,89 Å) [26, 27]. В этих соединениях электронная плотность также делокализована в карбаматном узле, о чем свидетельствуют меньшие длины связей  $\text{C}-\text{O}$  (1,29 и 1,30 Å) по сравнению с обычными (1,43 Å) и существенное укорочение связи  $\text{C}-\text{N}$  с участием мостикового атома углерода (1,33 Å); терминальные связи  $\text{C}-\text{N}$  (1,48 и 1,49 Å) значительно длиннее. Небольшое различие в длинах  $\text{P}-\text{O}$  связано с транс-влиянием группировок  $\text{Me}$  и  $\text{CF}_3$ . Связь  $\text{P}-\text{O}$ , расположенная в транс-положении к относительно более акцепторному трифторметильному заместителю несколько короче, чем  $\text{O}-\text{P}(\text{Me})$ .

Аналогичное пространственное строение имеют фторфосфораты  $\text{F}_{4-n}(\text{CF}_3)_n\text{PO}_2\text{CNMe}_2$ . Трифторметилфосфорат ( $n=1$ ) выделен в виде двух структурных изомеров с «экваториальной» и «аксиальной» группами  $\text{CF}_3$ . Для соединений с  $n=2$  и  $n=3$  обнаружено по одному изомеру, при этом РСА монофторпроизводного показал «экваториальное» расположение атома фтора; карбаматный цикл, атомы фтора, фосфора и углерода одной из групп  $\text{CF}_3$  копланарны. Длина связи  $\text{P}-\text{O}(\text{F-цик})$  (1,832 Å) несколько превышает длину другой —  $\text{P}-\text{O}(\text{F-транс})$  (1,788 Å) [28].

Разница в длинах связей  $\text{P}-\text{O}$  (1,706 и 1,723 Å) в пятичленных диоксифениленовых циклах *трикс*(*o*-фенилендиокси)фосфорат-аниона (XLIIa) отражает некоторое искажение октаэдрической структуры фосфората. Внутрициклические углы ОРО 91,4°, близкие к прямым, свидетельствуют об отсутствии углового напряжения [70].

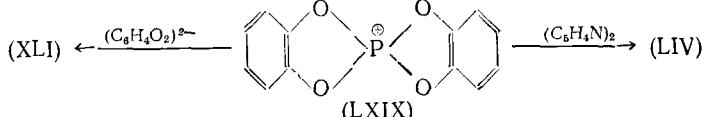
Вместе с тем, увеличение длин эндоциклических эфирных связей по сравнению с внециклическими, очевидно, вообще характерно для малых циклов, включающих атом фосфора и гетероатомы с неподеленной электронной парой [45]. Так, эндоциклические связи  $\text{P}-\text{O}$  в фосфорате (XXV) (1,656 Å) заметно короче, чем эндоциклические (1,711 Å). По мнению авторов [45], это может указывать на большую степень ( $p-d$ )<sub>π</sub>-связывания с атомом фосфора неподеленных электронных пар эндоциклических атомов кислорода по сравнению с эндоциклическими. Подобный эффект, установленный и в молекулах фосфоранов, обозначают как «стericеское ингибирование» ( $p-d$ )<sub>π</sub>-связывания» [45]. Следствием этого, как полагают [45], может быть уменьшение экранирования ядер фосфора электронами, что отражается в смещении сигнала  $^{31}\text{P}$  в спектрах ЯМР в низкие магнитные поля, которое наблюдается при введении одного или нескольких пятичленных циклов в молекулы оксифосфоранов:



В молекулах фосфоратов также прослеживается тенденция к уменьшению экранирования фосфора при переходе от ациклических ( $\delta(^{31}\text{P}) = -142$  для  $(\text{MeO})_6\text{P}-\text{K}^+$  [9] и  $-147$  для  $(\text{EtO})_6\text{P}-\text{K}^+$  [9]) к моноцикли-

ческим (—128 для (XXI) [33]), бициклическим (—109,5 для (XXV) [41], —98 для (XXXI),  $R^2=OPh$ , [50]) и трициклическим (—82 для (XLI),  $A=Na$  [75] и —89 для (XLVII) [70]) фосфоратам.

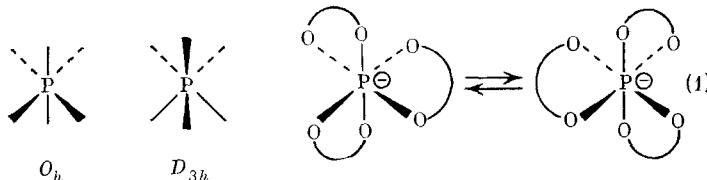
Искаженная октаэдрическая конфигурация найдена в катионном бипиридиловом Р(VI)-комплексе (LIV) [44]. Особенность его структуры можно наглядно представить при сопоставлении со структурой фосфората (XLI) и гипотетического спироциклического фосфоний-катиона (LXIX), из которого формально могут образоваться (XLI) и (LIV) путем присоединения бидентатных диоксифениленового и бипиридилового лигандов соответственно [44]



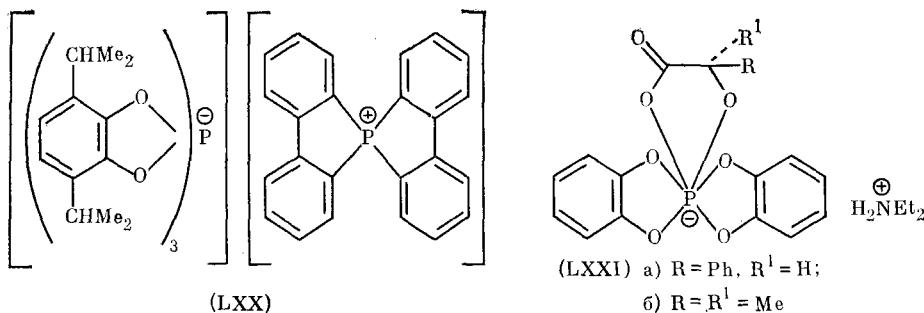
В катионе (LIV) связи Р—О на 0,045 Å короче, а внутрициклические углы ОРО на 1,6° больше, чем в (XLI). Ось ОРО почти прямая в (XLI), изгибаются в (LIV) в сторону бипиридилового лиганда (172,7°). При мысленном присоединении фениленидиокси-дианиона к тетраэдрическому фосфору в катионе (LXIX) получается близкая к октаэдрической конфигурации Р(VI) в (XLI). Аналогичное изменение геометрии молекулярного остова должно произойти и при переходе (LXIX)→(LIV), однако, поскольку бипиридиловый лиганд является более слабым донором, чем пирокатехин-дианион, в структуре (LIV) сохраняются признаки «тетраэдричности» [44].

Данные РСА для единственного из исследованных этим методом циклических шестичленных  $\lambda^6$ -1,3,2-дигетерофосфоринанов — ацетилацетонатного комплекса (II) свидетельствуют о малых изменениях длин связей Р—О по сравнению с таковыми в (XLI), т. е. в диоксафосф(VI)ориановом цикле связи Р—О носят  $\sigma$ -характер. Цикл имеет конформацию, ваннены с отклоняющимися от плоскости остальных атомов фосфором и углеродом С(5) [19].

Таким образом, для фосфоратных структур, как и для многих других молекул, включающих элементы с координационным числом шесть [95], характерна октаэдрическая геометрия  $O_h$ , которая, как показали недавние расчеты гипотетической молекулы  $\text{PH}_6^-$  [96], более стабильна, чем альтернативная призматическая геометрия симметрии  $D_{3h}$ .



трист-Хелатные шестикоординационные структуры, в том числе и фосфорат-анионы, хиральны и в растворах обнаруживают энантиомерное равновесие (1). Диастереопотность метильных групп в изопропильных группировках соединения (LXX) (два дублета  $\delta$  0,86 и 1,03 м. д.,  $J^3_{\text{HH}}$  7 Гц) подтверждает это положение [97]. К аналогичному выводу привело изучение спектров  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  фосфоратов (LXXI) [98].



Атом фосфора в (LXXIa) обнаруживает два сигнала в области —90 м. д. с разностью химсдвигов 0,5 м. д. Протон алифатического лиганда резонирует в виде двух дублетов  $\delta$ (A) 5,33 и  $\delta$ (B) 5,19 м. д. В момент получения соединения (LXXIa) при комнатной температуре соотношение изомеров (B) : (A) равно 25 : 75; оно меняется со временем до 44 : 56. Коалесценция дублетов наблюдается при 120°.

Исследование кинетики эпимеризации оптически активных соединений Р(VI) методами поляриметрии и спектроскопии ЯМР позволило определить значение свободных энергий активации мономолекулярного процесса эпимеризации ( $\Delta G^*$  20,5 ккал/моль для (LXXIa) и 21,7 ккал/моль для (LXXIb)), скорость которого растет при увеличении концентрации веществ [98, 99]. Эпимеризация фосфоратов характеризуется низкими энтропиями активации и, как отмечено для фосфоратов типа (LXXI), ускоряется в присутствии кислот [100].

Обсуждается два механизма энантиомерной изомеризации (и вообще полипотных процессов) октаэдрических структур: регулярный, не сопровождающийся разрывом связи центрального атома с лигандом, и иррегулярный, происходящий с расщеплением связи элемент — лиганд. В первом случае процесс лигандной изомеризации идет по механизму тригонального твиста через переходное состояние пирамидальной структуры  $D_{3h}$  [96, 101]; во втором — через интермедиаты с пятикоординированным центральным атомом.

Расчет барьеров топомеризации простых молекул [95, 96] показал энергетическую невыгодность регулярного механизма. Так, энергетические барьеры тригонального твиста  $E$  составляют для  $\text{PF}_6^-$  — 66, для  $\text{PCl}_6^-$  — 56 и для  $\text{RH}_6^-$  — 41 ккал/моль, что свидетельствует о стереохимической жесткости октаэдрических структур  $O_h$  в случае атомов непереходных элементов. Трудно сказать, насколько применимы эти расчетные данные к сложным реальным системам, содержащим атомы кислорода, азота и хелатные лиганды, однако следует отметить, что замена атомов водорода на более электроотрицательные атомы или группы повышает барьер активации [101].

Приведенные выше экспериментальные результаты изучения кинетики эпимеризации фосфоратов привели авторов [98—100] к выводу об иррегулярном механизме изомеризации. Процесс идет с разрывом одной из эфирных связей в алифатическом пятичленном цикле, псевдовращением в фосфорановом интермедиате и последующей рециклизацией, приводящей к образованию второго энантиомера. Найденные величины свободных энергий эпимеризации попадают в область значений, характерных для процессов лигандной реорганизации фосфоранов (14—22 ккал/моль) [96, 102]. Низкие величины энтропии активации согласуются с этим выводом, а найденные концентрационные эффекты связаны с вариацией ионной силы раствора, влияющей на разрыв связей и разделение зарядов [98].

Аналогичный механизм эпимеризации предполагается для нейтральных Р(VI)-хелатов (LVI); величины  $\Delta G^*$  этих процессов попадают в указанную выше область: для (LVI),  $R=\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$  18,1 ккал/моль; для (LVI),  $R=\text{Ph}$  17,3 ккал/моль [47].

Вместе с тем для *цис-транс*-изомеризации фосфоратов (XXVIII), изученной методом спектроскопии ЯМР  $^{19}\text{F}$ , постулируется регулярный пермутационный процесс [47]. При комнатной температуре эти соединения характеризуются энергетически выгодным *цис*-расположением ароксильных лигандов. Однако при —101° С  $\text{CF}_3$ -группы в фосфорате (XXVIIIb),  $R=\text{Me}$  дают сигналы при —0,49 и —0,75 м. д., а *n*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{O}$  при —60,2 и —61,7 м. д. Сигналы  $\text{CF}_3$  обратимо коалесцируют при —77° С ( $\Delta G^*$  9,7 ккал/моль), тогда как для *n*- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{O}$  коалесценция наблюдается при 34° С ( $\Delta G^*$  14,5 ккал/моль). В аналогичном *цис*-анионе (XXVIIa),  $R=\text{H}$  свободная энергия активации, определенная по коалесценции сигналов трифторметильных групп, 17,2 ккал/моль ( $T_k$  80° С). В случае 1,3,2-диоксафосф(VI)орианового аниона (LXXII) сигнал  $\text{CF}_3$ -групп ко-

алесцирует при 3°С ( $\Delta G^\ddagger = 13,1$  ккал/моль), тогда как для групп  $n\text{-FC}_n\text{H}_5\text{O}$  сигналы разделены до 60°С ( $\Delta G^\ddagger > 16$  ккал/моль).

Таким образом, в фосфоратах (XXVIII $a$ , б) и (LXXII) энергетические барьеры «уравновешивания» различны для различных магнитно неэквивалентных групп —  $\text{CF}_3$  и  $n\text{-FC}_6\text{H}_4\text{O}$ . Это можно объяснить с позиции образования различных тригонально-призматических интермедиатов в этих процессах.

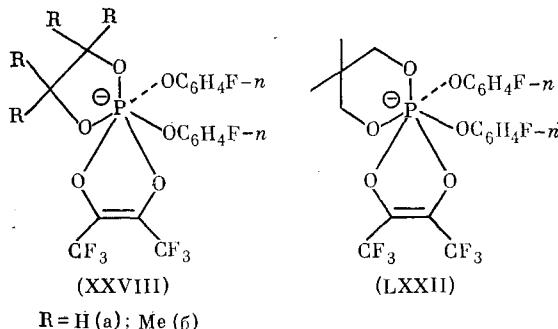
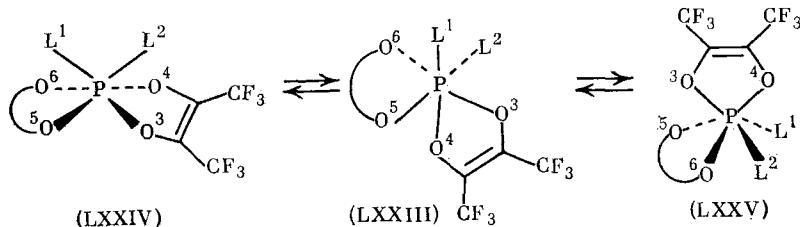


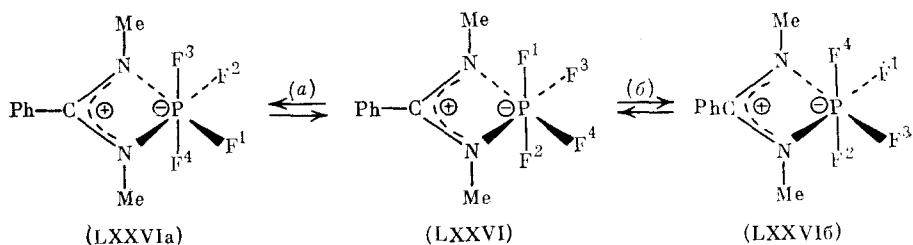
Схема 1



В структуре (LXXXIII),  $L=n\text{-FC}_6\text{H}_4\text{O}$ , вращение трио (2,4,3) на  $60^\circ$  против часовой стрелки по отношению к трио (1,5,6) приводит к тригональной призме (LXXXIV), в которой  $\text{CF}_3$ -группы эквивалентны, а  $n\text{-FC}_6\text{H}_4\text{O}$  — нет (схема 1). Вращение же трио (1,2,3) на  $60^\circ$  против часовой стрелки по отношению к трио (4,5,6) дает тригональную призму (LXXXV) с эквивалентными фторфеноксильными и неэквивалентными трифторметильными группировками. Другие возможности тригонального твиста (всего их 8, на схеме не показаны) также отражаются на обоих типах атомов F аналогичным образом. Наблюдаемые экспериментальные результаты, как полагают авторы [47], хорошо согласуются с регулярным процессом пермутационной изомеризации. Сохранение величин  $J_{PF}$  для структур (XXVIII) и (LXXXII) подтверждает внутримолекулярный характер этой топомеризации.

Процесс пермутационной изомеризации N,N-диметилбензамидиний-тетрафторфосфората (LXXVI), в результате которого взаимно неэквивалентные атомы F(1,2) и F(3,4) обмениваются положениями в тетрагональной бипирамиде по данным ЯМР  $^{19}\text{F}$ , также является внутримолекулярным [103]. Об этом свидетельствуют сохранение спиро-спинового взаимодействия  $^{31}\text{P}-^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}-^1\text{H}$ , а также отсутствие влияния концентрации вещества в растворе и природы растворителя на скорость изомеризации.

Схема 2



Здесь также обсуждаются два альтернативных механизма изомеризации: иррегулярный и регулярный. Иррегулярный механизм может, в свою очередь, включать разрыв связи фосфор — азот, что приводит к структуре (LXXVIa) (схема 2), в которой положениями меняются все четыре атома фтора (путь *a*), или диссоциацию связи P—F с перемещением, например атома F<sup>2</sup> к катионидному углероду. В этом случае (путь *b*) происходит изменение положения трех атомов F и образуется структура (LXXVIb) (промежуточные структуры на схеме 2 не показаны). Для регулярного механизма также можно представить несколько вариантов тригонального твиста, но наиболее предпочтительным является обмен четырех атомов фтора (путь *a*, приводящий к (LXXVIa)).

Достаточно высокое значение свободной энергии активации пермутационной изомеризации (LXXVI) 23,6 ккал/моль ( $170^{\circ}\text{C}$ ) превышает значения, характерные для политопных перегруппировок фосфоратов. Это, а также независимость скорости изомеризации от природы растворителя, склоняет авторов [103] к выбору в пользу регулярного механизма по пути  $a$  (LXXVI)  $\rightarrow$  (LXXVIIa), хотя данных для однозначного вывода еще недостаточно.

Таким образом, можно констатировать, что, основываясь на пока еще немногочисленных примерах изучения полигипопицратов соединений Р(VI), нельзя сделать уверенных выводов об их механизме. Не исключено, однако, что характер лигандной реорганизации в фосфа(VI)циклических соединениях может сильно зависеть от их строения — природы атомов, присоединенных к фосфору, числа, размера и состава фосфорных гетероциклов. Следует лишь отметить, что для спиротрициклических фосфоратов предпочтительным считается иррегулярный механизм, а для спиробициклических и моноциклических — регулярный.

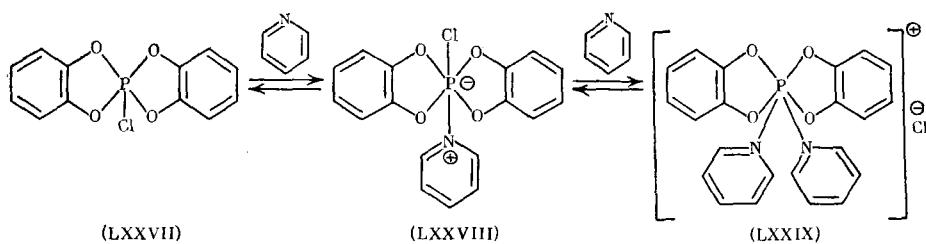
#### IV. РАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ $P(VI) \rightleftharpoons P(V)$

Для некоторых соединений шестикоординированного фосфора характерна способность обратимо разрывать одну из связей P(VI) — лиганд, что обуславливает возможность внутри- или межмолекулярных равновесных процессов  $P(V) \rightleftharpoons P(VI)$ .

При взаимодействии таутомерной смеси (XXXVI $a$ , б) с пиридином по мере увеличения мольной доли основания и снижения температуры наблюдается последовательное понижение интенсивности низкопольного сигнала ЯМР атома Р(III) формы (XXXVI $a$ ) и рост интенсивности пика в сильных полях, отражающего содержание форм Р(V) (XXXVI $b$ ) и Р(VI) (XXXVII). Значительный избыток основания при комнатной температуре смещает резонансный пик в «фосфоратную» область ( $-93$  м. д. для 8 молей пиридина) [42, 61, 62].

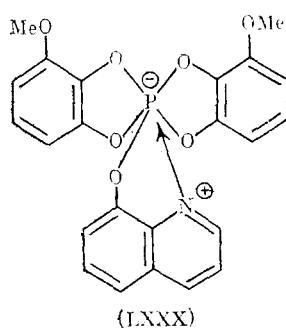
На положениях равновесия  $P(III) \rightleftharpoons P(V) \rightleftharpoons P(VI)$  существенно скавывается и основность амина. Слабое основание дифениламин не вызывает заметных изменений в спектре ЯМР  $^{31}P$ , тогда как с третичными и вторичными алифатическими аминами наблюдается исчезновение сигналов форм  $P(III)$  и  $P(V)$  и появление сильнопольных дублетов при  $-100$  м. д.,  $J_{ph}$  800 Гц [63].

Присоединение пиридина к хлорфосфорану (LXXVII) также сопровождается смещением сигнала (LXXVII) ( $-9,5$  м. д.) в сильное поле ( $-84,5$  м. д.).



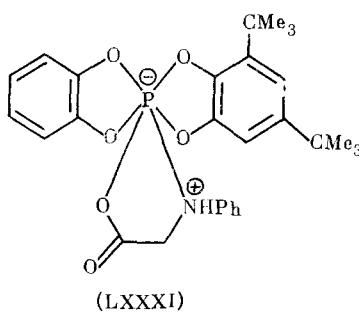
Полагают [43], что равновесное присоединение молекулы основания ((LXXVII)  $\rightleftharpoons$  (LXXVIII)) происходит без существенной реорганизации молекулярного остова (LXXVII) и требует небольшого барьера активации. Это предопределяет лабильность указанного равновесия, поэтому наблюдается усредненный сигнал от обеих форм (LXXVII) и (LXXVIII). Однако уже при добавлении первых порций пиридинина, наряду с пиком —84,5 м. д., обнаруживается сигнал (LXXIX) при —100 м. д., интенсивность которого растет с увеличением мольной доли пиридинина, достигая максимума при двукратном избытке основания. Переход (LXXVIII)  $\rightarrow$  (LXXIX) является реакцией замещения и требует более высокого активационного барьера. В избытке пиридинина количественно кристаллизуется катионное соединение P(VI) (LXXIX).

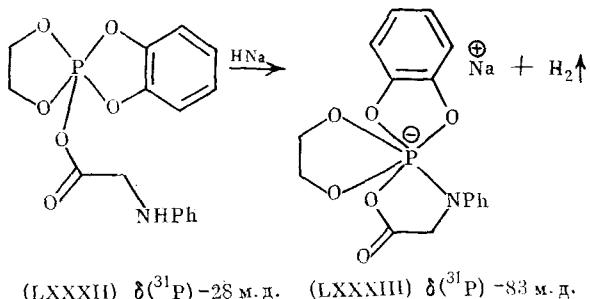
Наиболее отчетливо способность к переходу фосфоранов в фосфоратные структуры проявляется при образовании внутримолекулярной связи P—N. Соединение (LXXX) уже при комнатной температуре находится в форме P(VI) ( $\delta(^{31}\text{P})$  —78 м. д.) [62].



Изучение факторов, определяющих способность к внутримолекулярному комплексообразованию N—P в системах типа (LXXX), показало сильное влияние природы лигандов на склонность к образованию фосфоратов. Решающая роль принадлежит при этом акцепторным свойствам заместителей у атома фосфора. Так, при замене в молекуле (IV) одного атома фтора на алкильный радикал связь N—P не образуется, и дифторпроизводное существует исключительно в форме дифторфосфорана, тогда как три- и тетрафтораналоги существуют лишь в форме P(VI) [18].

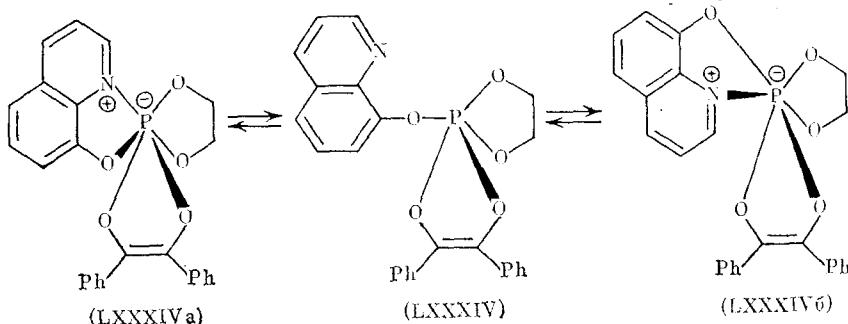
Два арилендиоксизаместителя оказывают сильное позитивирующее действие на атом фосфора, так что соединение (LXXXI) характеризуется сигналом в сильных полях ( $\delta(^{31}\text{P})$  —89 м. д.). Введение вместо диоксифениленового лиганда алифатической этилендиоксигруппы приводит к существованию только формы P(V) — атом фосфора в структуре (LXXXII) пяtkoordinирован. Однако при действии на соединение (LXXXII) гидрида натрия оно полностью переходит в фосфорат (LXXXIII).



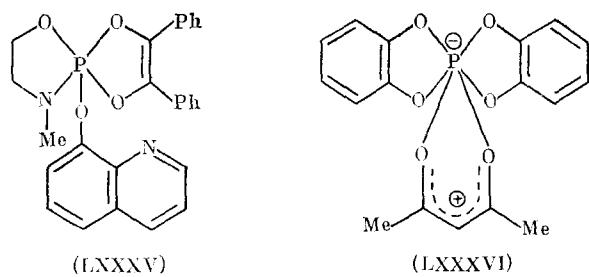


(LXXXII)  $\delta(^{31}\text{P}) - 28$  м.д. (LXXXIII)  $\delta(^{31}\text{P}) - 83$  м.д.

Сильнопольный сигнал может отражать равновесие  $P(V) \rightleftharpoons P(VI)$ , которое, как правило, является быстрым в шкале времени ЯМР и поэтому обе формы проявляются в виде усредненного сигнала, смещение которого во все более сильные поля означает увеличение содержания соединения  $P(VI)$  в равновесной смеси. Так, для (LXXXIV) резонансный пик в области  $-85$  м. д., регистрируемый при  $20^\circ\text{C}$ , обнаруживается в слабых полях  $-75$  м. д. при  $150^\circ\text{C}$  и, наоборот, при понижении температуры до  $-70^\circ\text{C}$  сигнал смещается в сильные поля до  $-88,7$  м. д., а при  $-90^\circ\text{C}$  появляется дополнительная резонансная линия при  $-90,6$  м. д. Полагают [85], что снижение температуры сдвигает равновесие в сторону изомера  $P(VI)$ , который существует в двух диастероизомерных формах (LXXXIVa) и (LXXXIVb), чему соответствует удвоение сигнала при  $-90^\circ\text{C}$ .

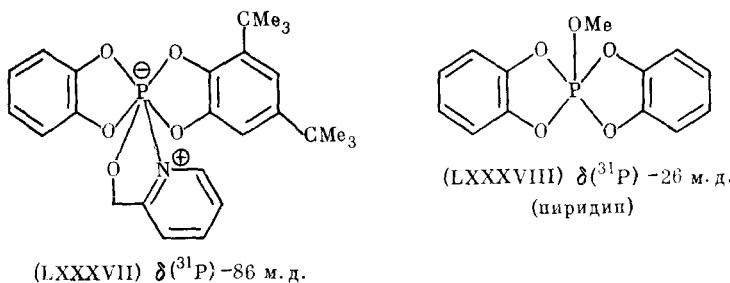


Показательно, что замена внутрициклического атома кислорода в этилендиоксифрагменте соединения (LXXXIV) на более донорную группу NMe снижает льюисовскую кислотность атома фосфора, и окса-захфосфа(VI)-циклан (LXXXV) является фосфораном ( $\delta^{31}\text{P}$ ) — 43,7 м. д.)



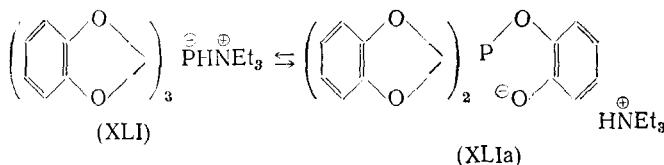
Сравнение структуры соединений (LXXXII) и (LXXXIV) свидетельствует также и о важности эффектов электронной делокализации в стабилизации шестикоординированных структур.  $\pi$ -Система оксихинолинового лиганда, способствующая делокализации электронной плотности, более благоприятна форме Р(VI) по сравнению с алифатической структурой N-фенилглицина. Относительную нестабильность ацетилацетонатного соединения Р(VI) (LXXXVI) объясняют тем, что делокализация электронной плотности ограничивается лишь областью внутри неплоского 1,3,2-диоксафосфоланового кольца [85].

Авторы [85] отмечают влияние энтропийного фактора на положение равновесия  $P(V) \rightleftharpoons P(VI)$ , более существенное для межмолекулярного комплексообразования ( $\Delta S_0 = -30$  э. е.), чем для внутримолекулярного ( $-10$  э. е.). Это, в частности, приводит к тому, что, если соединение (LXXXVII) находится в основном в форме  $P(VI)$ , то в системе пиридин — фосфоран (LXXXVIII) комплексообразования не наблюдается.



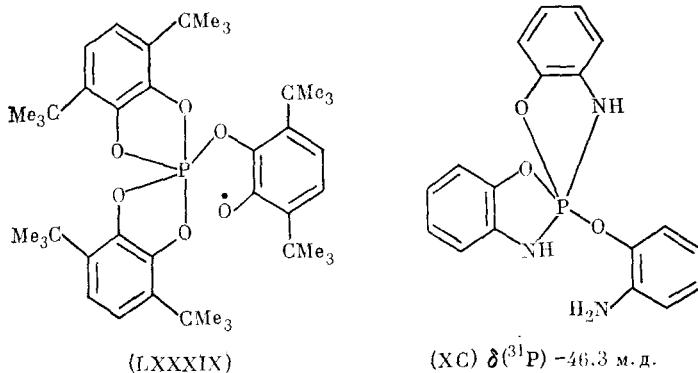
Наконец, следует отметить роль стерического эффекта заместителей в лигандах. Так, введение метильного заместителя в положение 2 окси-хинолового фрагмента в соединении (LXXX) сдвигает равновесие в сторону  $P(V)$ -формы, что объясняют отталкиванием метильной группы и одного из атомов кислорода бензодиоксафосфолановых колец. Это препятствует замыканию оксазафосфоланового цикла (образованию связи  $N \rightarrow P$ ) [85].

Предполагается, что и в *tris*(фенилендиокси)fosфорат-анионе (XL) имеет место равновесие форм  $P(V) \rightleftharpoons P(VI)$ , которое сдвинуто в сторону фосфорана (XLa) в растворе и в сторону фосфората в кристаллической фазе [66].



В этом случае имеет место шестикратно вырожденная перегруппировка с «блужданием» заряда по ароматическим лигандам [95, 104]. Однако скорость этого «блуждания» высока в шкале времени ЯМР, так что в спектрах наблюдается один усредненный химический сдвиг ядер  $P(V)$  и  $P(VI)$ , а также протонов ароматических колец.

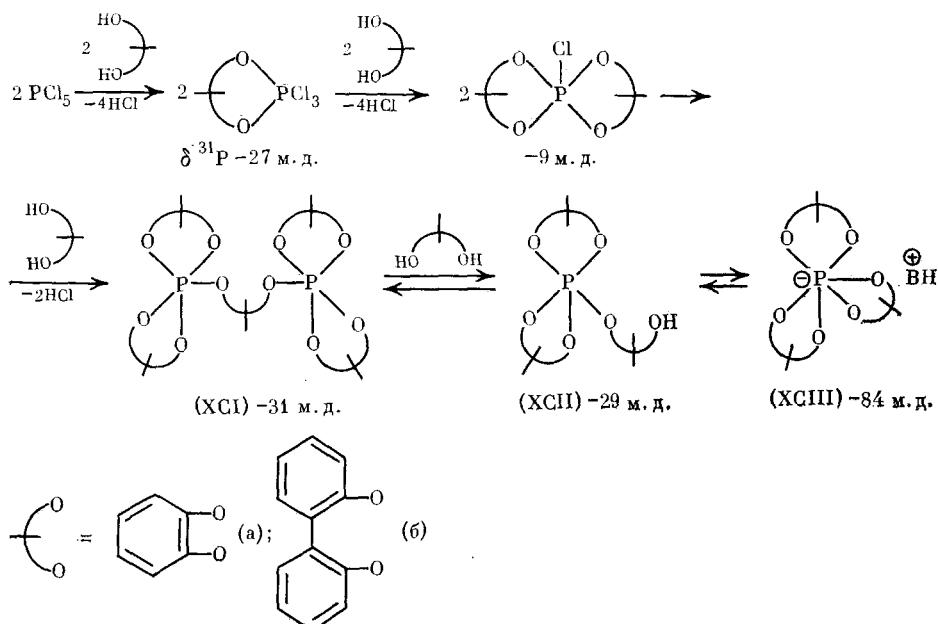
Подобная внутримолекулярная вырожденная таутомерия, связанная с «блужданием» свободной валентности по ароматическим фрагментам, наблюдалась для стабильных радикалов октаэдрических структур с  $P(VI)$  (LXXXIX) [104]. В то же время аналогично построенное азотистое соединение (XC) находится в фосфорановой форме, хотя авторы не отрицают возможности образования соответствующих фосфоратов в кристаллическом состоянии [68].



Сопряженная аниону (XLIIa) кислота (XCIIa) и ее аналоги, как установлено на многих примерах, являются интермедиатами при синтезе фосфоратов из соответствующих фосфоранов и диолов, чаще всего пирокатехина (см. гл. II). Переход (XCII)  $\rightarrow$  (фосфорат) (XCIII) — прототропный процесс, связанный не с внутримолекулярным, как при замыкании циклов в гидроксиалкил(арил)fosфатах [12], а с межмолекулярным переносом протона на «внешнее» основание.

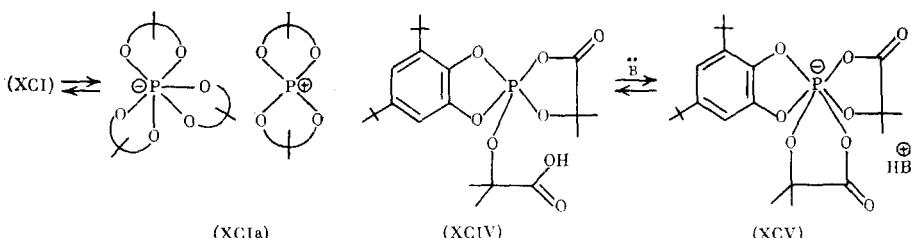
При изучении взаимодействия  $\text{PCl}_5$  с пирокатехином и 2,2'-дигидроксибифенилом установлено ступенчатое замещение атомов хлора, включающее прототропное равновесие  $\text{P(V)} \rightleftharpoons \text{P(VI)}$  [74] (схема 3)

Схема 3



При соотношении  $\text{PCl}_5$  — пирокатехин 1 : 2,5 наблюдается выделение кристаллического осадка (XCI), который снова переводится в раствор избытком пирокатехина. Методом ЯМР было установлено существование равновесия (XCI)  $\rightleftharpoons$  (XCII) (отношение 8 : 2 в бензole). Добавление ДМФА к этой смеси вызывает постепенный сдвиг сигнала (XCII) ( $-29$  м. д.) к области  $-84$  м. д. (XCIII) и снижение интенсивности, а затем исчезновение сигнала  $-31$  м. д. (XCII). Это соответствует процессу (XCI)  $\rightleftharpoons$  (XCII)  $\rightleftharpoons$  (XCIII), в котором равновесие между двумя последними соединениями является быстрым в шкале времени ЯМР.

Авторы [74] не исключают также существования в растворах равновесия (XCI) с ионной парой (XCIIa), что подтверждается определением молекулярной массы этого соединения методом эбулиоскопии.

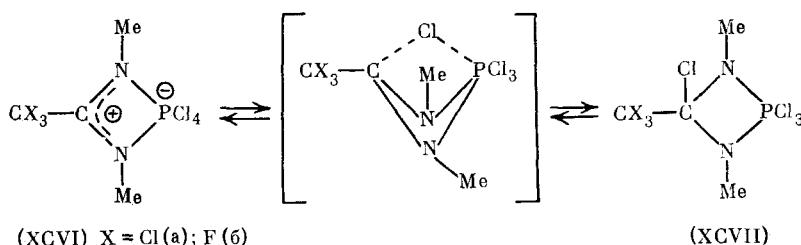


Переход  $\omega$ -гидроксиалкилфосфорана в фосфорат наблюдался в системах, построенных с помощью оксикислотных лигандов. В толуоле равновесие (XCIV)  $\rightleftharpoons$  (XCV) полностью смещено в сторону фосфората.

(XCIV), а в ДМФА и ДМСО — в сторону спирофосфората (XCV) [105].

Действие сильных оснований на равновесную смесь (XCI)  $\rightleftharpoons$  (XII) приводит к образованию нерастворимых фосфоратов (XCI). Использование в этой реакции хирального основания (—)-брюцина [74] позволило наблюдать сигналы двух диастереомерных фосфоратов бруциния ( $-84,4$  и  $-84,5$  м. д.), находящихся между собой в равновесии. Кинетическое изучение эпимеризации этих диастереоизомеров привело авторов [74] к заключению, что при синтезе анион P(VI) получается не рацемическим и, следовательно, превращение P(V)  $\rightarrow$  P(VI) стереоспецифично. Полученные результаты [74] хорошо согласуются с представлением о существовании вырожденных таутомерных процессов с участием спиробициклических и трициклических анионов типа (XLI).

Недавно описан первый пример хлоротронной таутомерии с участием соединений пяти- и шестикоординированного фосфора [22].

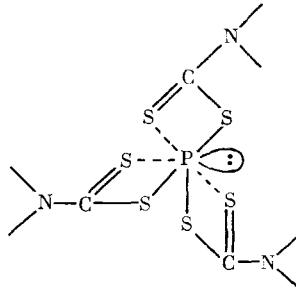


Равновесие (XCVIa)  $\rightleftharpoons$  (XCVIIa) является достаточно медленным в шкале времени ЯМР: в спектрах фиксируются сигналы обеих форм. При увеличении акцепторности группы  $\text{CX}_3 (\text{CF}_3 > \text{CCl}_3)$ , уменьшении полярности растворителя и повышении температуры равновесие сдвигается в сторону фосфоранов. Так, при  $30^\circ\text{C}$  содержание формы P(V) (XCVIIa) составляет: 60% ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ), 84% ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{-}o$ ), 87% ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), 97% ( $\text{C}_6\text{D}_{12}$ ); при  $50^\circ\text{C}$  в  $\text{CD}_3\text{CN}$  содержание таутомера P(V) повышается до 66%. Коалесценция сигналов метильных протонов происходит при  $120^\circ$ . Независимость скорости взаимопереходов таутомерных форм от концентрации свидетельствует о внутримолекулярном характере таутомерии и позволяет предположить в качестве переходного состояния или интермедиата структуру с мостиковым атомом хлора и шестикоординированным атомом фосфора.

Рассмотренные в настоящем разделе равновесные процессы с участием пяти- и шестикоординированных форм фосфорорганических молекул хорошо моделируют первую стадию ассоциативного нуклеофильного замещения у пятикоординированного фосфора, предполагающего присоединение нуклеофила к атому P(V) субстрата с образованием шестикоординированных интермедиатов и/или переходных состояний [12].

В связи с этим интересующим является вопрос о характере интермедиатов или переходных состояний в реакциях нуклеофильного замещения у шестикоординированного атома фосфора. Замещение хлора в (LXXVII) молекулой пиридина с образованием дипиридинового катиона P(VI) (LXXIX) [43] — один из немногих примеров таких реакций. Скорее всего процесс идет по диссоциативному механизму с предварительным отщеплением хлор-аниона. Ассоциативный механизм представляется маловероятным: до сих пор нет ни одного примера существования структур с атомом фосфора, окруженным семью лигандами. В описанных к настоящему времени *трис*(дитиокарбамато)fosфинах [106, 107], *трис*-дитиоацилатах и дитиофосфинильных производных других элементов V<sub>6</sub> группы [108–110] координация центрального атома, равная семи достигается образованием трех координационных связей се-

ра — элемент и стереохимически активной неподеленной электронной пары элемента.

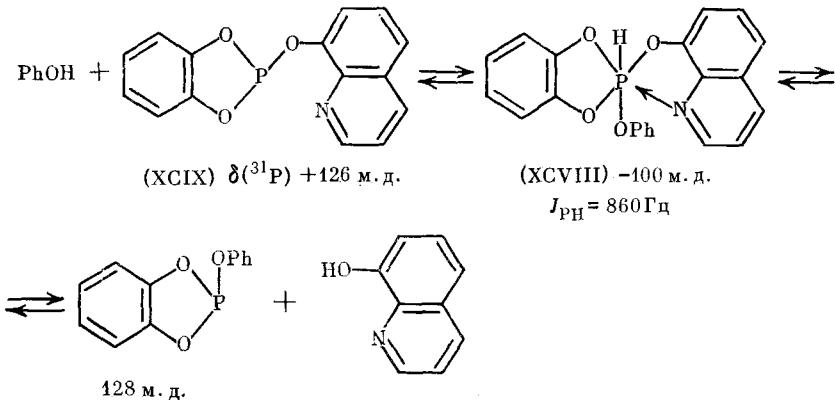


## V. ЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ШЕСТИКООРДИНИРОВАННОГО ФОСФОРА КАК ИНТЕРМЕДИАТЫ РЕАКЦИЙ ФОСФОРОГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Предполагается, а в ряде случаев доказано, что  $\lambda^6$ -1,3,2-дигетерофосфацикланы могут являться интермедиатами в реакциях фосфороганических соединений, содержащих атомы трех-, четырех- или пятикоординированного фосфора.

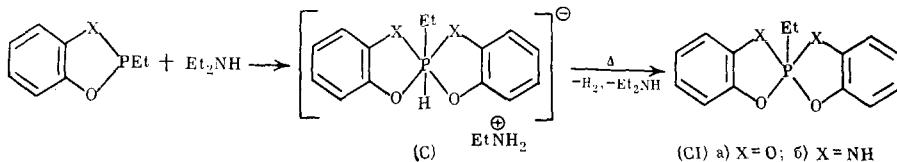
Участие P(VI)-интермедиатов в ходе реакций соединений трехвалентного фосфора показано лишь на нескольких примерах и является скорее исключением, чем правилом [10]. Промежуточное образование соединений шестикоординированного фосфора имеет место лишь в специфических случаях — в реакциях би- или полифункциональных реагентов или субстратов.

Образование внутримолекулярного комплекса P(VI) (XCVIII) в реакции переэтерификации фосфита (XCIX) фенолом фиксируется по спектрам ЯМР  $^{31}\text{P}$ : при  $-70^\circ\text{C}$  в хлористом метилене обнаруживается сигнал (XCVIII) с  $\delta(^{31}\text{P}) = -100$  м. д.,  $J_{\text{PH}} = 860$  Гц, интенсивность которого высока в начале реакции и убывает по мере ее завершения [111].



Стабилизация (XCVIII) достигается наличием 1,3,2-бензодиоксафосфоланового цикла и возможностью образования внутримолекулярной связи  $\text{P} \rightarrow \text{N}$ .

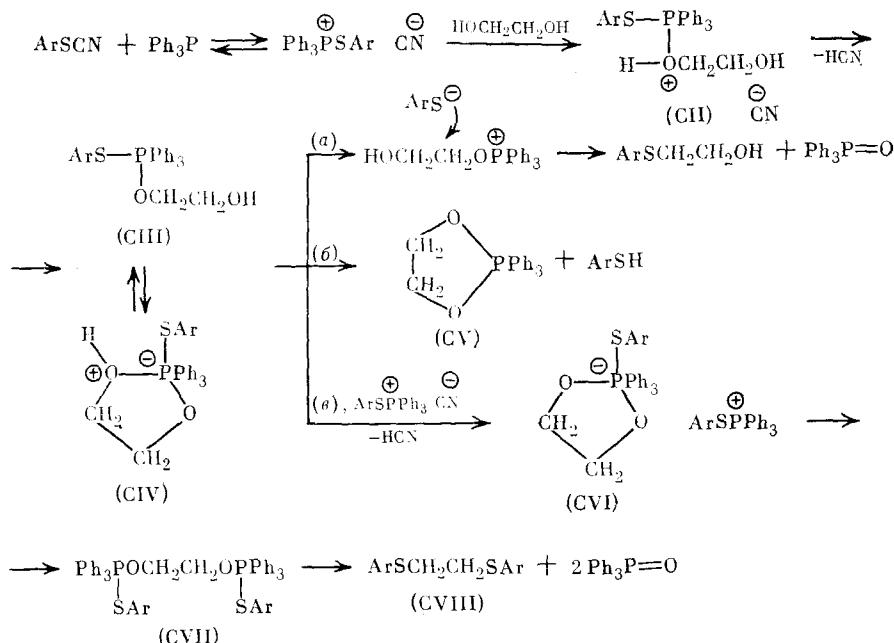
Спиробициклический фосфорат (Ca) выделен с выходом 15% в реакции 2-этил-4,5-бензо-1,3,2-диоксафосфолана с диэтиламином [60]. При нагревании соль (Ca) выделяет молекулу водорода и превращается в фосфоран (CIa). Тот же результат получен при взаимодействии пирокатехина с бис(диэтиламида) этилфосфонистой кислоты:



Этим же путем может происходить взаимодействие *o*-аминофенола, приводящее к фосфорану (C1б). Однако выделить соответствующий аминофосфорат не удалось, ввиду его меньшей устойчивости (ср. структуру (ХС)).

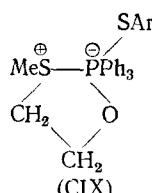
Участием пяти- и шестикоординационных фосфорных интермедиатов объясняется результат реакции арилтиоцианатов со спиртами и диолами в присутствии трифенилfosфина. Взаимодействие фенилтиоцианата с трифенилфосфином и этиленгликolem идет по пути *a* (схема 4) и приводит к 2-фенилтиоэтанолу и трифенилфосфиноксиду [112]. Аналогичным образом с образованием алкиларилсульфидов реагируют алифатические спирты [113]. В то же время для реакции с участием *n*-метоксифенилтиоцианата реализуется и другой маршрут (путь *b*), приводящий к выделению *n*-метоксифенилмеркаптана и циклического фосфорана (CV). Полагают [112], что ключевым интермедиатом в этих процессах является оксоний-фосфорановый аддукт (CII),

Схема 4



депротонирование которого цианид-ионом дает фосфоран (CIII); распад соединений типа (CIII) по пути *a* ответствен за образование сульфидов в реакции спиртов и 2-фенилтиоэтанола в реакции этиленгликоля. *n*-Метоксифенилтиогруппа является плохо уходящей по сравнению с фенилтио-заместителем и поэтому с элиминированием тиоарильной группы из фосфорана (CIII), Ar = *n*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (путь *a*) конкурирует атака терминальной гидроксильной функции на пятое координированый атом фосфора. Это приводит к циклическому биполярному фосфорату (CIV); фрагментация последнего приводит к *n*-метоксифенилтиолу и циклическому фосфорану (CV) (путь *b*).

Возможность образования в ходе этих процессов фосфората (CIV) подтверждается получением метиларилсульфида при взаимодействии *n*-метоксифенилтиоцианата с 2-метилтиоэтанолом MeSCH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>OH, которое происходит через аналогичный (CIV) интермедиат (CIX):



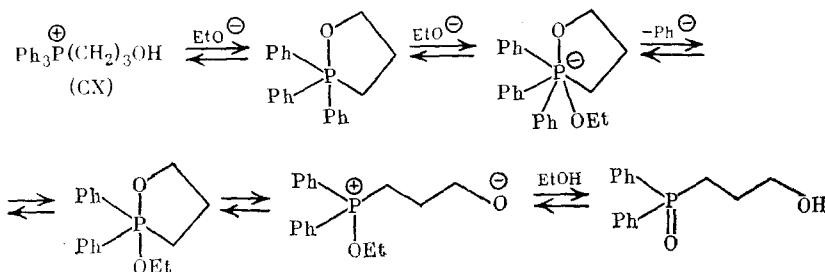
Участие в этой же реакции *n*-нитрофенилтиоцианата не приводит к образованию сульфида, поскольку нуклеофильности тиоарильной группы в этом случае недостаточно для осуществления деметилирования (CIX),  $\text{Ar} = n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , и процесс идет «нормальным» образом по пути *a* до бис-сульфида  $\text{MeSCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-n}$ .

Необходимым условием образования фосфоратного интермедиата (CIV) из (CIII) является наличие свободной гидроксильной группы, так какmonoэфиры гликолей реагируют только по пути *a*, как и первичные спирты [112].

*n*-Нитрозаместитель в арильной группе стабилизирует отрицательный заряд на фосфоре в фосфорате (CIV), и в этом случае открывается возможность осуществления еще одного конкурентного маршрута (путь *b*); связанного с депротонированием фосфората (CIV) цианид-ионом и возникновением ионной пары (CVI). Взаимодействие ионов (CVI) приводит к бис-сульфиду (CVIII) через стадию бис-фосфорана (CVII).

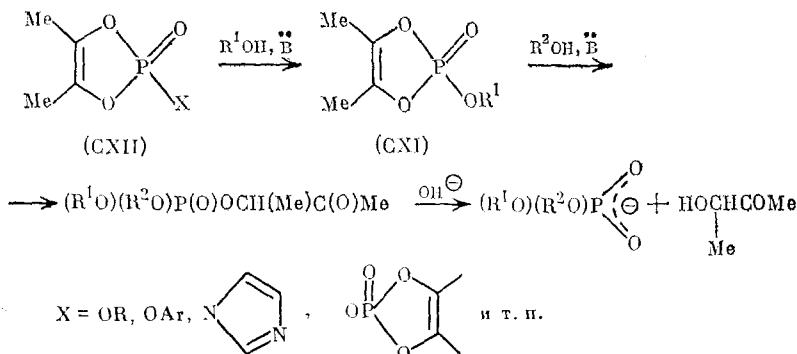
При введении нитрогруппы в *o*-положение фенильного кольца образование (CIV) затруднено по стерическим причинам, поэтому процесс целиком направляется по пути *a*. Тот же результат наблюдался при использовании в реакции 1,3- и 1,4-диолов. Очевидно, образование фосфоратов с большим, чем в (CIV) размером цикла энергетически не выгодно.

Аналогичное промежуточное образование пятичленного кольца в P(V)- и P(VI)-интермедиатах обеспечивает резкое ускорение вызываемого алcoxид-ионами распада 3-гидроксипропилфосфонийхлорида (CX) (константа скорости при  $60^\circ\text{C}$  7,3 л/моль<sup>2</sup>·мин) по сравнению с трифенил-*n*-пропилфосфонийхлоридом (константа скорости при  $60^\circ\text{C}$  0,003 л/моль<sup>2</sup>·мин) [114, 115].

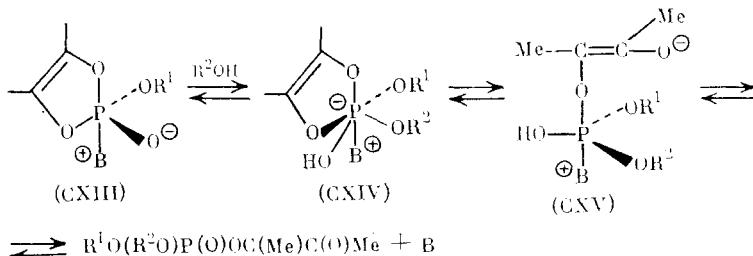


Предполагается, что соединения четырехкоординированного фосфора могут образовывать интермедиаты P(VI) в ходе химических превращений, связанных с нуклеофильным замещением у тетраэдрического фосфора, катализируемым основаниями.

Циклические ендиолфосфаты (CXI) в присутствии оснований легко фосфорилируют спирты до несимметричных диэфиров фосфорной кислоты [41, 116]. В этих реакциях имеет место эффективный катализ основаниями (амины [117, 118], феноляты [119, 120] ацетат-ион [121]), увеличивающий скорость реакции в десятки и сотни раз.



Механизм катализитического действия оснований связан с образованием на первой стадии оксифосфорана (CXIII), который получается либо при взаимодействии полного фосфата (CXII), X=OR с катализатором, либо в результате присоединения спирта к ендиолфосфату со связью P—N (CXII), X=NC=C, NC=C и т. п. [116]. Взаимодействие с субстратом приводит к возрастанию координационного числа атома фосфора в быстро образующемся промежуточном фосфорате (CXIV).



Отход одного из лигандов в интермедиате (CXIV) переводит его в фосфоран (CXV) и далее — в продукты реакции.

По-видимому, сущность катализитического действия оснований заключается в увеличении скорости присоединения нуклеофилов к фосфорановому интермедиату типа (CXIII) по сравнению со скоростью взаимодействия с исходным фосфатом.

Фосфорилирование амидными производными ендиолфосфатов сопровождается автокатализом, поскольку взаимодействие, например, фосфимида зола (CXII), (X — имидазолил) со спиртом на первой стадии связано с выделением имидазола, обеспечивающего эффективный катализ фосфорилирования [116–118, 122].

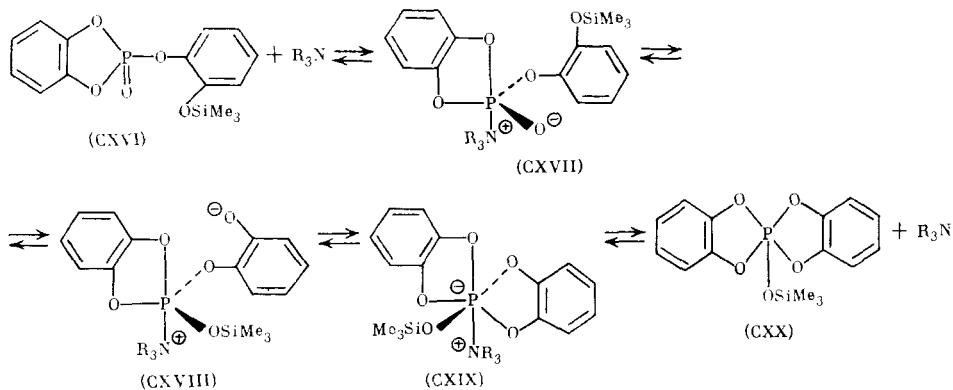
Продолжительность реакции триэфиров фосфорной кислоты в присутствии имидазола составляет 2–30 мин, а в его отсутствие 8–12 ч [117]. Триэтиламин столь же эффективен в реакциях первичных спиртов и почти не влияет на скорость фосфорилирования вторичных. Это вызвано более высокими стерическими требованиями третичного амина в условиях формирования шестикоординированного интермедиата. Определенная роль принадлежит и основности амина. Так, в процессе раскрытия цикла ендиолфосфатов спиртами, катализируемого аминами, эффективность катализа коррелирует с основностью аминов [123].

Образованием ациклических Р(VI)-интермедиатов объясняют катализитическое действие *n*-нитрофеноксид-иона при переэтерификации *n*-нитрофенилдифенилфосфата спиртами [116, 124].

Отмечено [117, 119], что обсуждаемый здесь механизм, вероятно, имеет место при действии энзимов, которые катализируют реакции фосфатов и пирофосфатов в биологических системах, поскольку присутствие тирозина, лизина, аргенина и гистидина облегчает присоединение нуклеофилов к четырехкоординированному атому фосфора.

Катализируемые основаниями процессы циклизации соединений четырехкоординированного фосфора, содержащих  $\omega$ -гидроксиалкильную или *o*-гидрокси- или *o*-силоксифенильную группу [11, 12], также происходят с участием Р(VI)-интермедиатов. Так, сильный перенос, обусловливающий существование фосфат-фосфоранового равновесия (CXVI) ⇌ (CXIX), ускоряется аминами, причем эффективность такого катализа убывает с ростом стерических требований аминов [125]. Процесс включает присоединение амина к фосфату с образованием моноциклического фосфорана (CXVII), в котором происходит перенос trimethylsilyльной группы от феноксильного кислорода к экваториальному окси-анионному центру, так что возникает промежуточный фосфоран (CXVIII). Присоединение аниона к фосфорановому центру приводит к спиробициклическому цвиттер-ионному фосфорату (CXIX), распад ко-

торого на амин и силоксифосфоран завершает процесс изомеризации

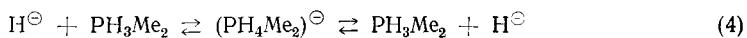
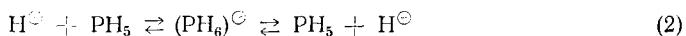


Описанные выше примеры катализа основаниями нуклеофильных реакций соединений четырехкоординированного фосфора предполагают осуществление двух последовательных стадий присоединения нуклеофильных частиц к тетраэдрическому фосфору субстрата и фосфорановому центру интермедиата, что предопределяет участие интермедиатов фосфоратной структуры в этих процессах. В связи с этим отметим, что в ходе гидролиза пятичленных циклических фосфатов также не исключалось образование интермедиатов Р(VI), которые могут возникать путем взаимодействия двух гидроксид-ионов с фосфорильным центром [126, 127]. Экспериментально это предположение основывалось на втором порядке реакции гидролиза по гидроксид-иону при высоких значениях pH (>10).

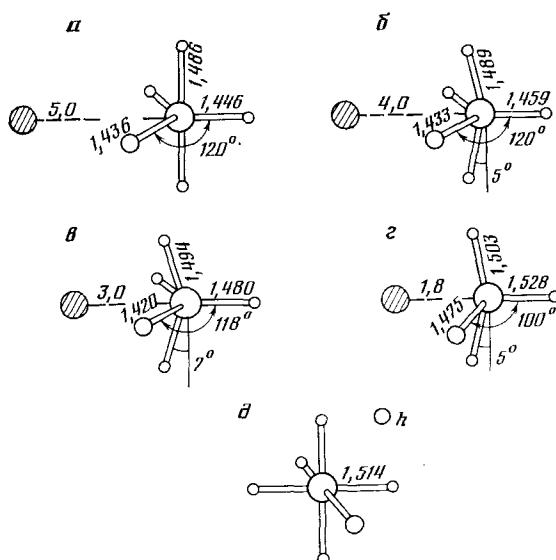
Однако попытки установить образование интермедиатов фосфоратного типа при гидролизе этилэтиленфосфата с использованием изотопной метки и спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$  (190,3 МГц) не привели к положительному результату [128]. Тем не менее, приведенные в настоящем разделе экспериментальные данные заставляют считаться с возможностью образования структур P(VI) в процессах, включающих взаимодействие соединений четырех- и, тем более, пятикоординированного фосфора с нуклеофилами [129]. Более того, данные последних лет не оставляют сомнений, что именно интермедиаты, содержащие атом P(VI), в значительной мере определяют кинетические и синтетические результаты многих реакций фосфоранов [12].

Нуклеофильное замещение у атома пятикоординированного фосфора, как известно [12], может протекать по одному из двух механизмов — диссоциативному, предполагающему мономолекулярный распад фосфорана до фосфониевого промежуточного соединения, и ассоциативному, связанному с присоединением — элиминированием нуклеофильных частиц к атому P(V) субстрата. Образование интермедиатов P(VI) во втором случае установлено экспериментально выделением продуктов присоединения ионных или нейтральных нуклеофилов к фосфоранам.

Теоретический расчет пути минимальной энергии реакции (ПМЭР) нуклеофильного замещения у атома P(V) простых модельных реакций (2)–(4)



показал, что атака гидрид-ионом происходит строго в экваториальной плоскости тригональной бипирамиды субстрата [95]. Взаимодействие приводит к октаэдрическому интермедиату, причем основная геометрическая перестройка системы происходит в зоне реакции ( $R \approx 2,0 - 2,2 \text{ \AA}$ ) с постепенным понижением полной энергии (рисунок). транс-Экваториальный лиганд начинает «ощущать» приближение нуклеофила уже на



Путь реакции (2) с минимальной энергией [95]; приведены теплоты образования супермолекулы ( $\Delta H_f$ , ккал/моль) при различных расстояниях R между гидрид-ионом и атакуемой молекулой: *a* — 120,5; *b* — 118,4; *c* — 115,4; *d* — 88,9; *e* — 78,6

больших расстояниях, *транс*-связь Р—Н постепенно удлиняется и при завершении взаимодействия достигает равновесного значения. Длины *цикло*-связей Р—Н монотонно увеличиваются.

Расчеты менее симметричных молекул  $RR^1PH_3$  показывают, что энергетически наиболее выгодным направлением атаки нуклеофила является движение по биссектрисе угла  $RPR^1$ .

По данным [95] в результате присоединения нуклеофила к атому Р(V) реализуется предпочтительно *цикло*-расположение наиболее электротрицательных групп, а отход замещаемой электроотрицательной группировки происходит в *цикло*-конформации<sup>1</sup>.

В то же время показано [46, 48], что при кинетическом контроле образования анионов Р(VI) в результате присоединения ионных нуклеофилов к спирофосфоранам первоначально возникают *транс*-фосфораты, изомеризующиеся при повышении температуры в термодинамически выгодные *цикло*-фосфораты [12] см. также гл. IV.

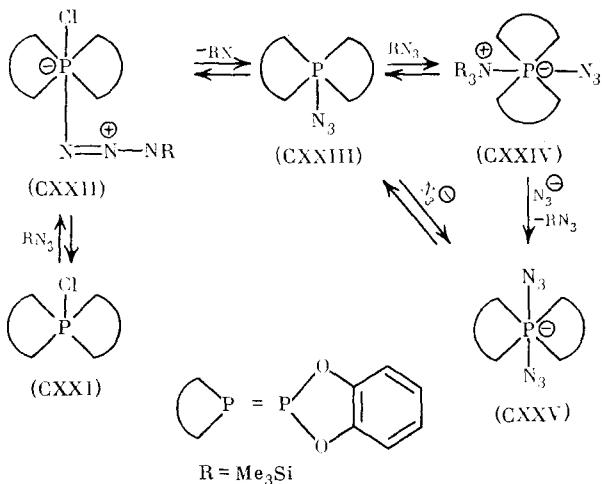
Образование фосфоратных интермедиатов в ходе нуклеофильного замещения у пятоординарированного атома фосфора в ряде случаев зафиксировано методами ЯМР-спектроскопии [12].

При взаимодействии хлорфосфорана (CXXI) с триметилсилилазидом при  $-100^\circ\text{C}$  основным продуктом является аддукт цвиттер-ионной структуры (CXXII), который при  $-60^\circ\text{C}$  элиминирует триметилхлорсилен и переходит в азидофосфоран (CXXIII). Однако использование двукратного избытка силилазида дает в качестве основного компонента реакционной смеси фосфорат (CXXIV), который далее превращается в (CXXV) (схема 5).

Равновесия (CXXIII)  $\rightleftharpoons$  (CXXIV) и (CXXIV)  $\rightleftharpoons$  (CXXV) характерны для взаимодействия фосфоранов с азотными нуклеофилями (см. гл. IV). Фениленидиокситрихлорфосфоран также присоединяет на первой стадии молекулу азода, а затем последовательно обменивает все атомы хлора на азидо-лиганды.

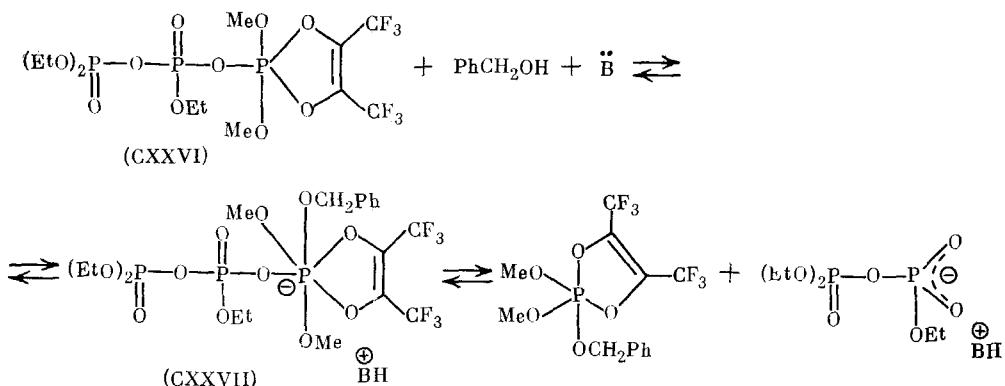
<sup>1</sup> Недавно высказана точка зрения, что и в реакциях нуклеофильного замещения у тетраэдрического фосфора, протекающих с сохранением конфигурации, возможна экваториальная атака нуклеофила в тригональной бипирамиде фосфоранового интермедиата [130], а не только аксиальная, как считалось ранее [11].

Схема 5

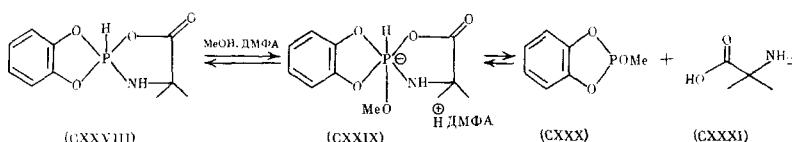


Таким образом, реакции нуклеофильного замещения атомов хлора азид-ионом протекают через ряд последовательно образующихся индивидуальных фосфоратных интермедиатов [131].

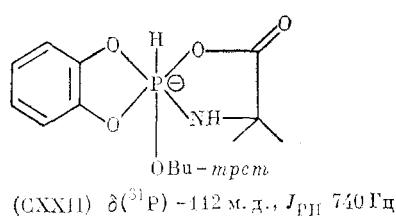
Взаимодействие оксифосфоранов со спиртами, происходящее по схемам переэтерификации [41, 132, 133] или алкоголиза [55], также осуществляется с промежуточным образованием фосфоратов. Так, в присутствии  $\gamma$ -коллидина бензиловый спирт замещает пирофосфатный лиганд в фосфоране (CXXVI) в относительно быстрой и обратимой реакции, протекающей через моноциклический фосфорат (CXXVII). В продуктах реакции координация атомов фосфора сохраняется [41].



Однако и в реакциях алкоголиза, приводящих к продуктам с уменьшенным координационным числом фосфорного атома, образование фосфоратных интермедиатов в ряде случаев удается установить спектрально [55]. Метанолиз гидрофосфорана (CXXVIII) в ДМФА приводит к циклическому фосфиту (CXXX) и аминокислоте (CXXXI). При  $-60^{\circ}\text{C}$  в ЯМР-спектре реакционной смеси регистрируется высокопольный сигнал  $\delta(^3\text{P}) - 110$  м. д.,  $J_{\text{PH}}$  760 Гц.

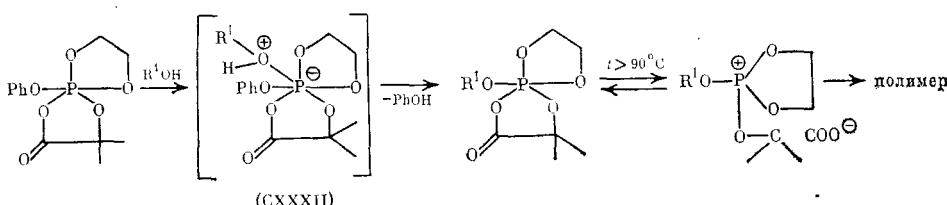


Отнесение сигнала к интермедиату (CXXIX) сделано на основании сравнения с близкими спектральными характеристиками фосфората (CXXXII), полученного из (CXXVIII) и трет-БиОК.

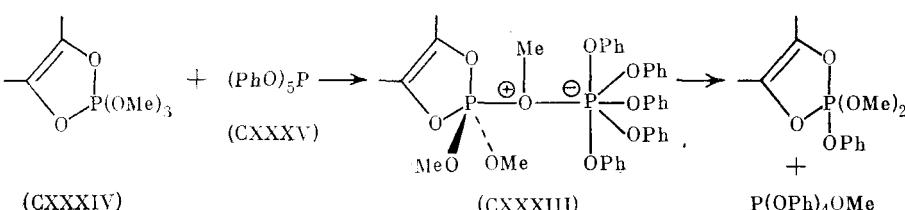


Показательно, что атака нуклеофилом направляется не на альтернативный электрофильный центр молекулы (СХХVIII) — карбонильный углерод, а на фосфорановый фосфор, как известно [12], характеризуется выраженной льюисовской кислотностью. Замена фениленидиоксизаместителя в (СХХVIII) на менее акцепторную этилендиоксигруппировку не позволяет зафиксировать Р(VI)-интермедиат в ходе алкоголиза [55].

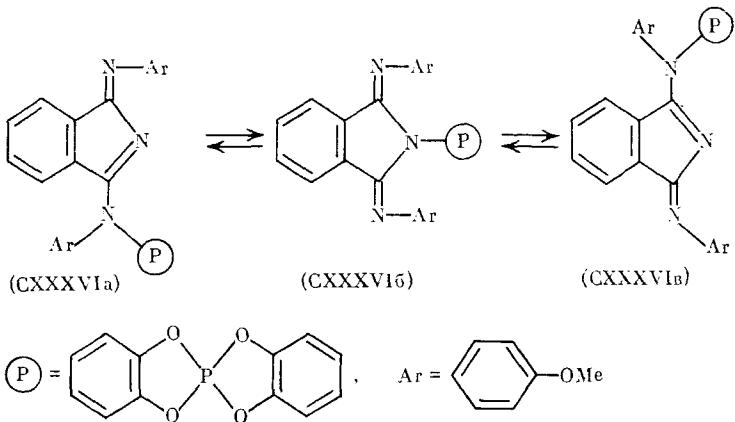
Полагают, что переэтерификация спироfosфоранов в нейтральных средах и их последующая полимеризация при повышенной температуре ( $>90^\circ\text{C}$ ) проходит через стадию образования бициклоfosфоратов (XXXXII) [134].



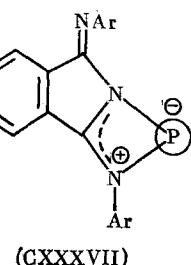
Образованием оксоний-fosфоратного интермедиата (CXXXIII), вероятно [135], обеспечивается межмолекулярный лигандный обмен между циклическими и ациклическими фосфоранами (CXXXIV) и (CXXXV).



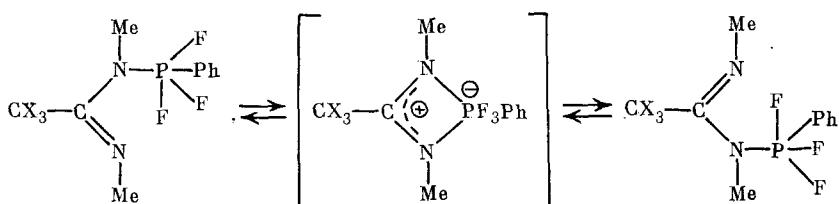
Недавно были найдены системы, где реализуется фосфоротропная таутомерия с участием фосфоранильной группировки [136]. В ЯМР-спектре раствора фосфорана (CXXXVI) в *o*-дихлорбензоле при 25°C обнаруживаются два равных по интенсивности синглета 3,63 м. д. (1) и 3,94 м. д. (2), а также синглет 3,75 м. д. (3) с соотношением интенсивностей (1+2) : (3)=0,45 : 0,55. В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  также имеется два синглета  $\delta(^{31}\text{P})$  — 26,8 и —36,7 м. д. с тем же соотношением. Коалесценция сигналов протонов происходит при 120°C. Эта спектральная картина была объяснена существованием динамического равновесия между формами (CXXXVI $a$ ), (CXXXVI $b$ ) и (CXXXVI $c$ ) за счет двух последовательных 1,3-миграций фосфоранильной группы в пентаде N=C—N=C—N соединения (CXXXVI).



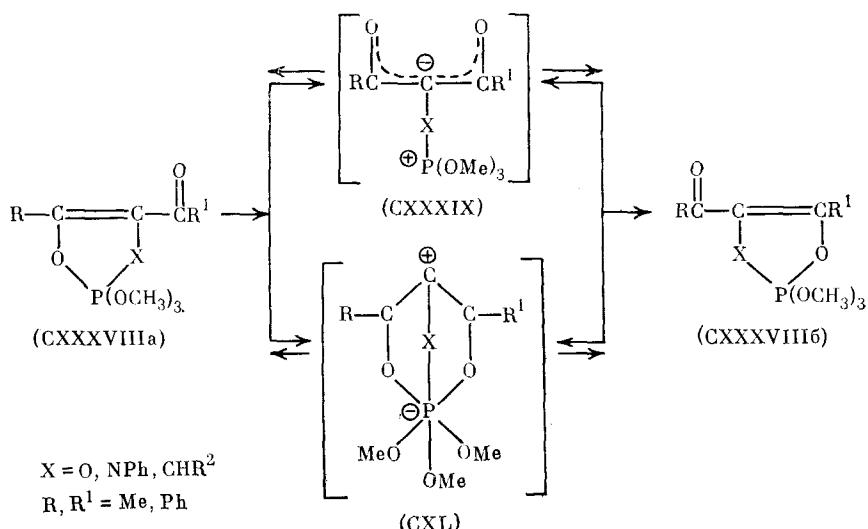
Свободная энергия активации процесса 16,9 ккал/моль. Скорость этих миграций не зависит от концентрации, что свидетельствует о внутримолекулярном механизме этого фосфоротропного процесса, включающего образование короткоживущего в шкале времени ЯМР и поэтому спектрально не фиксируемого интермедиата с шестикоординированным фосфорным атомом (CXXXVII).



Вырожденная триадная фосфоротропия, связанная с миграцией группы  $\text{PF}_3\text{Ph}$  имеет место в фосфорановых производных тригалогенацетамидиния. Промежуточный фосфоратный интермедиат не удается зафиксировать, поскольку он дестабилизирован акцепторными группами катионоидного атома углерода и фенилом у фосфоратного фосфора [137].



Не исключено, что фосфоротропная таутомерия (CXXXVIIIa)  $\rightleftharpoons$  (CXXXVIIIb), наблюдаемая в моноциклических фосфоранах, содержащих у эндоциклического атома углерода ацильную группу [138—140], может осуществляться не только по диссоциативному механизму через бетаиновый интермедиат с фосфониевым атомом (CXXXIX), но и по ассоциативному механизму с участием шестикоординированного интермедиата или переходного состояния (CXL). Однако экспериментальных данных для выбора между этими вариантами пока недостаточно.



Настоящая публикация завершает серию обзоров [10—12], посвященных химии, главным образом, реакционной способности, 1,3,2-дигетерофосфацикланов, содержащих атом фосфора с различным координационным числом. Резюмируя кратко литературные сведения последнего десятилетия, необходимо отметить, что в химии этих фосфорных гетероциклов ярко отразились все основные современные тенденции развития фосфорорганической химии. К их числу следует, прежде всего, отнести стремление исследователей к установлению взаимосвязи между строением и реакционной способностью ФОС и выразить ее, там где это возможно, количественно. Много внимания уделялось изучению тонких деталей механизмов реакций и через их понимание — разработке новых методов синтеза ФОС, в том числе практически полезных. Важное значение для развития химии соединений фосфора на современном этапе имело выявление характера и роли интермедиатов в реакциях ФОС, которое привело исследователей к осознанию факта относительной легкости изменения координационного числа атома фосфора, к новым взглядам на характер движущих сил реакций ФОС и сильно стимулировало прогресс химии гипервалентных соединений фосфора и других непереходных элементов.

Вместе с тем, многие вопросы химии 1,3,2-дигетерофосфацикланов, такие, как характер внутримолекулярных электронных взаимодействий, проявление стереохимии фосфорного гетероцикла в реакционной способности этого типа ФОС, количественная характеристика электронного и стерического влияния алкилен(фенилен)дигетерозаместителя или всего фосфоциклического фрагмента и многие другие, еще ждут более глубокой разработки. Мы уверены, что исследования недалекого будущего будут ознаменованы новыми успехами в этой бурно развивающейся области фосфорорганической химии.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Dillon K. B., Reeve R. N., Waddington T. C. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1977, p. 1410.
- Dillon K. B., Reeve R. N., Waddington T. C. Ibid., 1978, p. 1318; 1978, p. 1465.
- Webster W. Chem. Rev., 1966, v. 66, p. 87.
- Рудый Р. Б. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Киев: Ин-т орг. химии АН УССР, 1984.
- Hellwinkel D. In: Organophosphorus Compounds v. 3./Ed. by Kosolapoff G. M., Meiers, L. N. Y.: Wiley-Intersci., 1972, ch. 5, p. 250, 303.
- Emsley J., Hall D. The Chemistry of Phosphorus. L.: Harper and Row, 1976, p. 242.
- Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl). B. E2. Organische Phosphorverbindungen II. Stuttgart: Thieme, 1982, S. 895.
- Смит Д. Дж. Х. В. кн.: Общая органическая химия, т. 5, М.: Химия, 1983, с. 41—43.
- Denney D. B., Denney D. Z., Ling Ch.-F. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 6755.

10. Пудовик М. А., Овчинников В. В., Черкасов Р. А., Пудовик А. Н. Успехи химии, 1983, т. 52, с. 640.
11. Чепраков Р. А., Овчинников В. В., Пудовик М. А., Пудовик А. Н. Там же, 1982, т. 51, с. 1305.
12. Погожаска Г. А., Чепраков Р. А. Там же, 1985, т. 54, с. 1899.
13. Pinkus A. G., Mo S. Y., Custard J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 3917.
14. Brown N. M. D., Bladon P. Chem. Commun., 1966, p. 304.
15. Sheldrick W. S., Hewson M. J. C. Z. Naturforsch., 1978, B, 33b, S. 834.
16. Beattie J. R., Livingston K., Webster M. J. Chem. Soc., 1965, p. 7421.
17. Webster M., Devaney M. J. J. Chem. Soc. A, 1968, p. 2166.
18. John K.-P., Schmutzler R., Sheldrick W. S. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1974, p. 1841.
19. John K.-P., Schmutzler R., Sheldrick W. S. Ibid, 1974, p. 2466.
20. Негребецкий Б. В., Богомольцев Ю. Я., Синица А. Д., Кришталь Б. С., Калаченко В. И., Марковский П. Н. Журн. общ. химии, 1981, т. 51, с. 956.
21. Марковский П. Н., Синица А. Д., Калаченко В. И., Агамасов Л. И., Негребецкий В. В. Там же, 1982, т. 52, с. 445.
22. Калаченко В. И., Негребецкий В. В., Рудный Р. Б., Агамасов Л. И., Поволоцкий М. И., Марковский П. Н., Марковский Ю. Н. Там же, 1983, т. 53, с. 932.
23. Калаченко Б. И., Рудный Р. Б., Негребецкий В. В., Поволоцкий М. И., Марковский Ю. Н. Там же, 1984, т. 54, с. 2207.
24. Schlatk O., Schmutzler R., Schiebel H. M., Wazer J. M., Harris R. K. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, p. 2153.
25. Филионенко Ю. И., Поволоцкий М. И., Пичук А. М. Журн. общ. химии, 1984, т. 54, с. 216.
26. The K. I., Griend L. V., Whittle W. A., Cavell R. G. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 7379.
27. Cavell R. G. The K. I., Griend L. V. Inorg. Chem., 1981, v. 20, p. 3813.
28. Cavell R. G., Griend L. V. Phosphorus and Sulfur, 1983, v. 18, p. 89.
29. Latscha H. P., Hormuth P. B. Angew. Chem., 1968, v. 80, p. 281.
30. Ziegler M. L., Weiss J. Ibid, 1969, v. 81, p. 430.
31. Hormuth P. B., Latscha H. P. Z. anorg. allg. Chem., 1969, B, 369, S. 59.
32. Becke-Coehring M., Schwind H. Ibid, 1970, B, 372, S. 285.
33. Denney D., Denney D. Z., Hammond P. J., Wang Y.-P. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 1785.
34. Gibson A. J., Röschenthaler G.-V., Schmutzler R. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, p. 918.
35. Sheldrick W. S., Gibson A. J., Röschenthaler G.-V. Z. Naturforsch., 1978, B, 336, S. 1102.
36. Schönberg G., Glemsen O. Ibid, 1977, B, 32b, S. 117.
37. Chan S. S., Williams C. J. Canad. J. Chem., 1968, b, 46, p. 1237.
38. Wieker W., Grimmer A. R. Z. Chem., 1967, v. 7, p. 434.
39. Binder H., Fluck E. Z. anorg. allg. Chem., 1969, v. 365, p. 166.
40. Storzer W., Schornberg D., Röschenthaler G.-V., Schmutzler R. Chem. Ber., 1983, B, 116, S. 367.
41. Ramirez F., Prasad V. A. V., Maebeck J. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 7289.
42. Munoz A., Koenig M., Gence G., Wolf R. Compt. rend., 1974, t. 278C, p. 1353.
43. Schmidpeter A., Griegert T., Blank K. Z. Naturforsch., 1976, B, 31b, S. 1058.
44. Sheldrick W. S., Schmidpeter A., Griegert T. Ibid, 1978, B, 33b, S. 583
45. Sarma R., Ramirez F., McKeever B., Manacek J. F., Prasad V. A. V. Phosphorus and Sulfur, 1979, v. 5, p. 323.
46. Freida J. J. H. M. F., Trippett S. Chern. Commun., 1980, p. 157.
47. Freida J. J. H. M. F., Trippett S. Ibid, 1973, t. 276C, p. 1211.
48. Freida J. J. H. M. F., Trippett S. J. Chem. Res., S, 1981, p. 218.
49. Lopez L., Boisdon M. T., Barrans J. Compt. rend., 1972, t. 275C, p. 295.
50. Burgada R., Bernard D., Laurencio L. Ibid, 1973, t. 276C, p. 297.
51. Lopez L., Barrans J. Ibid, 1973, t. 276C, p. 1211.
52. Munoz A., Koenig M., Wolf R., Muñiz F. Ibid, 1973, t. 277C, p. 121.
53. Lopez L., Fabas C., Barrans J. Phosphorus and Sulfur, 1979, v. 7, p. 81.
54. Koenig M., Munoz A., Garrigues B., Wolf R. Ibid, 1979, v. 6, p. 435.
55. Garrigues B., Munoz A., Multic M. Ibid, 1980, v. 9, p. 183.
56. Wieber M., Foroughi K. Angew. Chem., 1973, B, 85, S. 444.
57. Wieber M., Foroughi K., Klingl H. Chem. Ber., 1974, B, 107, S. 639.
58. Пудовик М. А., Терентьева С. А., Пудовик А. Н. Журн. общ. химии, 1975, т. 45, с. 2337.
59. Пудовик М. А., Терентьева С. А., Пудовик А. Н. Химия элементоорганических соединений, т. I.: Наука, 1976, с. 129.
60. Пудовик М. А., Терентьева С. А., Аношина Н. Н., Пудовик А. Н. Журн. общ. химии, 1977, т. 47, с. 1230.
61. Munoz A., Sanchez M., Koenig M., Wolf R. Bull. Soc. chim. France, 1974, p. 2193.
62. Munoz A., Gence G., Koenig M., Wolf R. Compt. rend., 1975, t. 280C, p. 395.
63. Munoz A., Gence G., Koenig M., Wolf R. Ibid, 1975, t. 280C, p. 485.
64. Munoz A., Gallagher M., Klaebe A., Wolf R. Tetrahedron Letters, 1976, p. 673.
65. Attcock H. R. J. Amer. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 4050.
66. Attcock H. R. Ibid, 1964, v. 86, p. 2591.
67. Attcock H. R., Kugel R. L. Chem. Commun., 1968, p. 1606.
68. Attcock H. R., Kugel R. L. J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 5452.

69. Allcock H. R., Biselli E. C. Chem. Commun., 1972, p. 676.  
 70. Allcock H. R., Biselli E. C. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 3154.  
 71. Gloede Y., Gross H. Tetrahedron Letters, 1976, p. 917.  
 72. Gallagher M., Munoz A., Gence G., Koenig M. Chem. Commun., 1976, p. 321.  
 73. Gloede J., Gross H., Englardt G. J. prakt. Chem., 1977, B, 319, S. 188.  
 74. Koenig M., Klaebe A., Munoz A., Wolf R. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1979, p. 40.  
 75. Hellwinkel D., Wilfinger H. J. Chem. Ber., 1970, B, 103, S. 1056.  
 76. Chang B. C., Denney D. B., Powell R. L., White D. W. Chem. Commun., 1971, p. 1070.  
 77. Koenig M., Munoz A., Houalla D., Wolf R. Ibid., 1974, p. 182.  
 78. Bernard D., Burgada R. Compt. rend., 1974, t. 297C, p. 883.  
 79. Bernard D., Burgada R. Phosphorus, 1975, v. 5, p. 285.  
 80. Munoz A., Gence G., Koenig M., Wolf R. Bull. Soc. chim. France, 1975, p. 909, 1433.  
 81. Burgada R. Ibid., 1975, p. 407.  
 82. Вознесенская А. Х. и др. Журн. общ. химии, 1977, т. 47, с. 1432.  
 83. Hinrich E., Ugi I. J. Chem. Res. S, 1978, p. 338.  
 84. Griegern T., Schmidpeter A. Phosphorus and Sulfur, 1979, v. 7, p. 305.  
 85. Cong Ch. B. et al. Tetrahedron, 1979, v. 35, p. 1825.  
 86. Osman F. H. et al. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1984, p. 1189.  
 87. Osman F. H. et al. Phosphorus and Sulfur, 1982, v. 14, p. 1.  
 88. Bettermann G. et al. Ibid., 1983, v. 18, p. 77.  
 89. Кабачник М. И. и др. Изв. АН СССР. Серия хим., 1979, с. 2398.  
 90. Navech J., Kraemer R., Majoral J.-P. Tetrahedron Letters, 1980, v. 21, p. 1449.  
 91. Ulvary K., Crysch W. Monatsch. Chem., 1972, B, 103, S. 1048.  
 92. Clark D., Powell H. M., Wells A. F. J. Chem. Soc., 1942, p. 642.  
 93. Bode H., Clausen H. Z. anorg. allg. Chem., 1951, B, 265, S. 229.  
 94. Sheldrick W. S. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, p. 1402.  
 95. Минаев Р. М., Минкин В. И. Журн. структ. химии, 1979, т. 20, с. 842.  
 96. Trinquier G., Dandey J.-P., Carnawa G. J. Amer. Chem. Soc., 1984, v. 106, p. 4794.  
 97. Hellwinkel D., Krapp W. Phosphorus, 1976, v. 6, p. 91.  
 98. Koenig M. et al. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1976, p. 955.  
 99. Klaebe A. et al. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1977, p. 570.  
 100. Cavezzan J. et al. Tetrahedron Letters, 1979, p. 795.  
 101. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций, гл. 4. М.: Мир, 1971.  
 102. Bone S., Trippett S., Whittle P. J. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1974, p. 1669.  
 103. Негребецкий В. В. и др. Журн. общ. химии, 1984, т. 54, с. 71.  
 104. Прокофьев А. И. и др. Докл. АН СССР, 1976, т. 229, с. 1396.  
 105. Munoz A., Lamande L., Boyer D. Phosphorus and Sulfur, 1983, v. 18, p. 458.  
 106. Юфт Д. С. и др. Докл. АН СССР, 1980, т. 255, с. 1190.  
 107. Light R. W. et al. Inorg. Chem., 1980, v. 19, p. 3597.  
 108. Begley M. J., Sowerby D. B., Haiduc J. Chern. Commun., 1980, p. 64.  
 109. Day R. O., Chauvin M. M., McEwen W. E. Phosphorus and Sulfur, 1980, v. 8, p. 121.  
 110. Ito T., Hishino H. Acta cryst., 1983, v. 39C, p. 448.  
 111. Cong Ch. B., Munoz A., Koenig M., Wolf R. Tetrahedron Letters, 1977, p. 2297.  
 112. Flowers W. T. et al. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1979, p. 1309.  
 113. Flowers W. T., Holt G., Omogbai F., Ponlos C. P. Ibid., 1976, p. 2394.  
 114. Aksnes G., Eide A. J. Phosphorus, 1974, v. 4, p. 209.  
 115. Aksnes G., Khall F. I., Majewski P. J. Phosphorus and Sulfur, 1977, v. 3, p. 157.  
 116. Ramirez F., Ricci J. S., Okazaki H., Marecek J. F. Ibid., 1984, v. 20, p. 279.  
 117. Ramirez F., Marecek J. F., Okazaki H. J. Amor. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 7181.  
 118. Ramirez F., Marecek J. F., Okazaki H. Ibid., 1976, v. 98, p. 5310.  
 119. Ramirez F., Marecek J. F. J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 2879.  
 120. Ramirez F., Marecek J. F., Tsuboi H., Okazaki H. Ibid., 1977, v. 42, p. 771.  
 121. Ramirez F., Marecek J. F. Tetrahedron Letters, 1975, p. 3791.  
 122. Ramirez F. et al. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 3635.  
 123. Ramirez F. et al. Phosphorus, 1976, v. 6, p. 215.  
 124. Ramirez F., Marecek J. F. Tetrahedron Letters, 1977, p. 967.  
 125. Ramirez F., Nowakowski M., Marecek J. F. J. Amor. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 4330.  
 126. Ramirez F., Tasaka K., Hersberg R. Phosphorus, 1972, v. 2, p. 41.  
 127. Marquarding D., Ramirez F., Ugi I., Gillespie P. Angew. Chem., 1973, B, 85, S. 99.  
 128. Gorenstein D. G., Taira K. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 6150.  
 129. Lermann C. L., Westheimer F. H. Ibid., 1976, v. 98, p. 179.  
 130. Corrin R. J. P., Lanneau G. F., Leclercq D. Tetrahedron Letters, 1983, v. 24, p. 4323.  
 131. Skowronska A., Pakulski M., Michalski J. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 7412.  
 132. Ramirez F., Tasaka K., Desai N. B., Smith C. P. Ibid., 1968, v. 90, p. 751.  
 133. Ramirez F., Loewengart G. V., Tsolis F. A., Tasaka K. Ibid., 1972, v. 94, p. 3531.  
 134. Kobayashi S., Saegusa T. Pure Appl. Chem., 1981, v. 53, p. 1663.  
 135. Ramirez F., Lee S., Stern P., Ugi I., Gillespie P. D. Phosphorus, 1974, v. 4, p. 21.  
 136. Негребецкий В. В. и др. Журн. общ. химии, 1984, т. 54, с. 1764.  
 137. Кальченко В. И. и др. Там же, 1984, т. 54, с. 2477.  
 138. Полемаева Н. А. и др. Докл. АН СССР, 1981, т. 261, с. 376.  
 139. Аганов А. В. и др. Изв. АН СССР, сер. хим., 1984, с. 2219.  
 140. Aganov A. V. et al. Phosphorus and Sulfur, 1985, v. 22, p. 303.

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