

Новые реакции окислительного О-, N-, С-фосфорилирования органических соединений фосфором и фосфидами в присутствии комплексов металлов

Я.А.Дорфман, М.М.Алешкова, Г.С.Полимбетова,
Л.В.Левина, Т.В.Петрова, Р.Р.Абдреимова, Д.М.Дорошкевич

*Институт органического катализа и электрохимии Академии наук республики Казахстан
480100 Казахстан, Алма-Ата, ул. Карла Маркса, 142, факс (327–2)61–5722*

Проанализированы механизмы новых каталитических реакций получения ди-, триалкилфосфатов, ди-, триалкилфосфитов, амидофосфитов, фосфазенов, фосфинов и фосфиноксидов из фосфидов водорода, меди, цинка, белого и красного фосфора. Рассмотрен механизм активации реагентов комплексами металлов и реакций окислительного Р–О-, Р–N-, Р–С-сочетания органических соединений с фосфором и фосфидами.

Библиография — 124 ссылки.

Оглавление

I. Введение	928
II. Окислительное Р–О-сочетание тетрафосфора со спиртами	929
III. Окислительное Р–N-сочетание тетрафосфора с аминами	931
IV. Окислительное Р–О-сочетание красного фосфора со спиртами	932
V. Окислительное Р–О-сочетание фосфина со спиртами	934
VI. Окислительное Р–С-сочетание фосфина со спиртами	938
VII. Окислительное Р–О-сочетание фосфина со спиртами в присутствии хлора	940
VIII. Окислительное Р–N-сочетание фосфина с первичными и вторичными аминами	940
IX. Р–С-Сочетание фосфина с альдегидами	942
X. Окислительное Р–С-сочетание фосфина и тетрафосфора с нитрилами	943
XI. Окислительное Р–О-сочетание фосфидов цинка и меди со спиртами	943
XII. Окислительное Р–О-сочетание фосфидов цинка и меди со спиртами в присутствии хлора	945

I. Введение

Продукты Р–С-, Р–N-, Р–О-сочетания — три-, диалкилфосфаты, три-, диалкилфосфиты, фосфазены, фосфоринаны, фосфины, фосфиноксиды — являются устойчивыми органическими соединениями^{1,2} и широко применяются в качестве

экстрагентов редкоземельных элементов, актинидов и других тяжелых металлов из минерального сырья и отходов атомной энергетики,^{3,4} мономеров для синтеза фосфорорганических огнестойких и термостойких полимеров,^{5,6} присадок к горюче-смазочным материалам, ингибиторов коррозии и т.д.

Известные способы синтеза указанных соединений базируются на реакциях Р–С-, Р–N-, Р–О-сочетания органических веществ с высоковалентными соединениями фосфора POCl_3 , PCl_5 , для получения которых применяют дорогостоящий и весьма токсичный хлор.^{1–7} Авторами работы⁸ открыты реакции окислительного Р–С-, Р–N-, Р–О-сочетания органических молекул с низковалентными неорганическими соединениями фосфора, ведущие к образованию некоторых перечисленных выше веществ. Низковалентные соединения фосфора — фосфин, фосфиды переходных металлов, гипофосфит, тетра- и полифосфор, являются крупнотоннажными высокотоксичными отходами современных фосфорных и гипофосфитных заводов.^{9–11} Белый фосфор находится в бедных фосфорных шламах, не утилизируемых в настоящее время и скапливающихся в шламонакопителях.

Важными достоинствами новой реакции окислительного Р–С-, Р–N-, Р–О-фосфорилирования органических веществ низковалентными неорганическими соединениями фосфора являются мягкие условия, большая скорость и высокая селективность, облегчающая технологию выделения чистых продуктов,⁸ что позволяет использовать отходы

Я.А.Дорфман. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией гомогенного катализа ИОКЭ АН РК.
Телефон 61–6724

М.М.Алешкова. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории.

Г.С.Полимбетова. Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник той же лаборатории.

Л.В.Левина. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории.

Т.В.Петрова. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории.

Р.Р.Абдреимова. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории.

Д.М.Дорошкевич. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории.

Область научных интересов авторов: катализ комплексами металлов реакций низковалентных неорганических соединений фосфора.

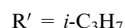
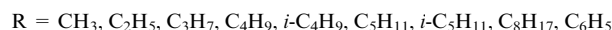
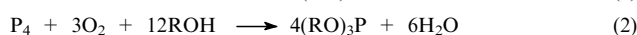
Дата поступления 24 мая 1993 г.

фосфорных предприятий, в которых фосфорсодержащие соединения присутствуют в малых количествах.

Разнообразие получающихся в реакции окислительного P—C-, P—N-, P—O-сочетания продуктов (фосфина, фосфидов переходных металлов, тетра- и полифосфора, гипофосфита с алифатическими и ароматическими соединениями) и условий осуществления реакции не исключают ряд общих закономерностей, представляющих интерес для крайне мало исследованной органической химии низковалентных соединений фосфора, металлокомплексного катализа гомогенных и топохимических процессов.

II. Окислительное P—O-сочетание тетрафосфора со спиртами

Несмотря на очевидную полезность использования тетрафосфора в органическом синтезе пока нет данных о процессах, протекающих на его основе.^{12–40} Для тетрафосфора характерны гомолитические реакции, а гетеролитические превращения идут с трудом.¹⁰ В работах^{41–43} обнаружено, что при помещении тетрафосфора в арен-спиртовый раствор солей двухвалентной меди в атмосфере O₂ при 50–150°C очень быстро, с высокой селективностью протекают реакции окислительного P—O-сочетания P₄ с ROH.

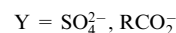
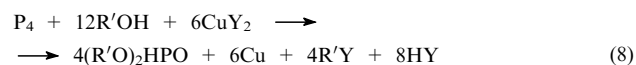
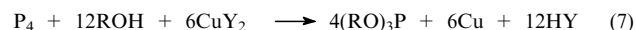
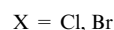
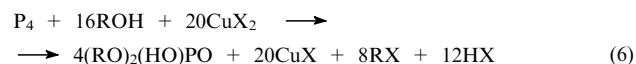
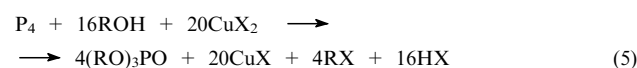


Реакции (1) и (3) доминируют в арен-спиртовых растворах CuHal₂ (Hal = Cl, Br), а реакция (2) — в растворах CuSO₄, Cu(CO₂R)₂ (R = CH₃, C₃H₇, C₁₇H₃₅; арен — бензол, толуол, ксилол).⁸ Сульфатные и карбоксилатные комплексы меди(II), в отличие от галогенидных, стимулируют также образование диалкилфосфита. Отношение продуктов (RO)₃PO/(RO)₃P зависит не только от природы лигандов, но и от концентрации ROH. По мере убывания ROH уменьшается отношение (RO)₃PO/(RO)₃P. При повышенных температурах получается диалкилфосфат.



Каталитическая активность комплексов меди(II) также зависит от природы анионов и нарастает при замене галогенидов на сульфаты, ацетаты, и особенно, на бутираты и стеараты. В этом ряду лигандов растет как скорость восстановления Cu(II) тетрафосфором, так и скорость окисления Cu(I) кислородом. В отличие от сульфатных и ацетатных, бутиратные и стеаратные комплексы хорошо растворимы в бензол-спиртовых растворах и в их присутствии реакция окислительного P—O-сочетания P₄ с ROH проходит селективно и с высокой скоростью. Сильно повышенной активностью характеризуются ацидопиридиновые комплексы меди(II).⁴¹ Добавка пиридина в арен-спиртовые растворы CuHal₂, CuSO₄ и Cu(CO₂R)₂ приводит к резкому возрастанию скорости реакции, отношения (RO)₃PO/(RO)₃P и снижению выхода (RO)₂(HO)PO.

В атмосфере аргона тетрафосфор практически мгновенно реагирует с арен-спиртовыми растворами комплексов меди(II).



Реакции (5)–(8) проходят за 30–50 с.^{41–43} Образующиеся одновалентная и металлическая медь легко окисляются воздухом обратно до двухвалентной. Во время регенерации алкилгалогениды и алкилсульфаты гидролизуются образующейся при этом водой до спирта, а алкилкарбоксилаты накапливаются в системе. Триалкилфосфиты в присутствии кислот деалкилируются до диалкилфосфитов. Скорость деалкилирования возрастает с увеличением кислотности среды (при переходе от сульфатов и карбоксилатов к галогенидам) и с уменьшением молекулярной массы радикала R. Реакция деалкилирования триалкилфосфитов заканчивается на стадии образования диалкилфосфитов, которые деалкилируются очень медленно. Кислородсодержащие ацидо-ионы (OH[–], SO₄^{2–}, RCO₂[–]) являются малоактивными в этих реакциях. Триалкилфосфиты формируют⁴⁴ прочные комплексы с галогенидами меди(I) типа CuX·P(OR)₃ и CuX·2P(OR)₃. Триалкилфосфитные комплексы Cu(I) представляют собой лабильные вещества с температурой плавления от 90 до 180°C в зависимости от природы алкоксигруппы. Они растворимы в эфире, бензоле, ацетоне и спиртах, хорошо регистрируются методом ЯМР³¹P-спектроскопии в области –6 ÷ –10 м.д.,^{44,45} легко разрушаются хлором с образованием триалкилфосфатов и комплексов меди(II).

Реакции (3), (4) детально исследовали кинетическим и потенциометрическим методами.^{41–43} Введение аренного раствора P₄ в спиртовый раствор CuX₂ или CuY₂ в атмосфере O₂–Ar сопровождается резким смещением редокс-потенциала пары Cu(II)/Cu(I) в катодную сторону. Одновременно происходит снижение давления в замкнутой системе и начинается поглощение O₂. По мере поглощения O₂ редокс-потенциал постепенно возвращается в анодную область. Анализ реакционной смеси в ходе опыта методами газовой хроматографии и ЯМР³¹P-спектроскопии показал, что резкое смещение редокс-потенциала в катодную сторону обусловлено быстрым восстановлением Cu(II) до Cu(0) тетрафосфором в соответствии с реакциями (5)–(8). В конце процесса, когда израсходован P₄, редокс-потенциал сдвигается в анодную сторону благодаря окислению Cu(0) и Cu(I) кислородом. По величине и времени катодного смещения редокс-потенциала в начале опыта вычисляли константу скорости восстановления Cu(II) тетрафосфором до Cu(0)

$$k_{\text{red}} = \frac{W}{[Cu(II)][P_4]}, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \quad (9)$$

(в C₂H₅OH $k_{\text{red}} = 1 \div 5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), а по величине и времени анодного смещения редокс-потенциала находили константу скорости окисления CuX, CuY кислородом

$$k_{\text{ox}} = \frac{W}{[Cu(I)][O_2]}, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \quad (10)$$

(в C₂H₅OH $k_{\text{ox}} = 0.1 \div 0.9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). Тетрафосфор плохо растворяется в полярных и хорошо в малополярных и неполярных растворителях. Так, в сероуглероде растворимость P₄ составляет 10⁴, в аренах — 10², в алканах — 50, в четыреххлористом углероде — 40, в спирте — 30, в воде — 10^{–3} г · л^{–1}. Из-за плохой растворимости P₄ в спирте ис-

Константы равновесия (β_j) реакции $\text{CuCl}_2^{2+} + j\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}_j^{2-j} + \text{sol}$

Растворитель (ДЧ)	CuCl_1^{+}	CuCl_2^0	CuCl_3^{-}	CuCl_4^{2-}
H_2O (18)	0.4	0.6	0.1	−0.8
ДМФА (24)	4.4	3.0	12.0	12.9
ТМФ (23)	7.3	12.4	16.8	19.4
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (17)	8.4	14.5	19.9	21.5
ТГФ (20)	10.7	20.3	23.9	25.7
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (30)	3.4	5.2	7.3	7.9
ПК (15)	12.0	22.7	29.0	34.0

пользовали бензол- и толуол-спиртовые растворы, хорошо растворяющие P_4 и комплексы $\text{Cu}(\text{II})$, но плохо — H_2O . Без арена (в спирте) и без спирта (в арене) реакция окисления P_4 кислородом с образованием P_4O_{10} идет медленно.

Вода, образующаяся в соответствии с реакциями (1)–(4), ингибирует взаимодействие P_4 с ROH и стимулирует реакцию P – O -сочетания с H_2O , давая фосфорную кислоту. Вода легче, чем ROH координирует с соединениями $\text{Cu}(\text{II})$. По данным УФ-спектров водно-спиртовых растворов соединений $\text{Cu}(\text{II})$, спиртовые комплексы $\text{Cu}(\text{II})$ формируются при концентрации H_2O меньше 10%.⁴⁶ В арен-спиртовых растворах соединений $\text{Cu}(\text{II})$ вода слабее влияет на состав комплексов. Из-за присутствия арена вода, генерирующаяся в ходе реакций (1)–(4), не влияет на ход окислительного O -фосфорилирования спиртов тетрафосфором. Из-за плохой растворимости в арен-спиртовой смеси (0.6 г/л) вода образует отдельную фазу. Арен выполняет функцию межфазного катализатора. Он избирательно растворяет ROH , P_4 и комплексы $\text{Cu}(\text{II})$, обеспечивает реакцию между P_4 и ROH и препятствует реакции P_4 и H_2O .

Избыток ацидо-анионов мешает координации P_4 с комплексами меди(II) и отрицательно влияет на скорость реакций (5)–(8). При высокой концентрации ацидо-лигандов P_4 не восстанавливает комплексы меди(II). В неводных растворителях ацидо-лиганды формируют устойчивые комплексы с ионами меди(II). Константы устойчивости этих ацидо-комплексов при переходе от водных к неводным растворам увеличиваются на несколько порядков антибатно диэлектрической постоянной и донорному числу (ДЧ) растворителя. В таблице приведены константы образования (β_j) хлоридных комплексов меди(II) в разных растворителях.

Насыщенные ацидо-лигандами комплексы получают⁴⁷ уже при отношении лиганд/ $\text{Cu}(\text{II}) > 6$. Максимальная скорость реакций (1)–(4) достигается, когда в арен-спиртовом растворе доминируют координационно ненасыщенные комплексы меди(II). Координационно насыщенные комплексы меди(II) не реагируют с тетрафосфором.^{41–43} Обнаруженный лигандный эффект обусловлен тем, что η^1 -тетрафосфорные комплексы характеризуются более низкой реакционной способностью, чем η^2 -тетрафосфорные комплексы. Так как для η^2 -координации P_4 необходимы два свободных координационных места в экваториальной плоскости, то избыток ацидо-лигандов мешает присоединению P_4 к ионам меди(II). Причем мешают η^2 -координации P_4 лишь донорные лиганды (Cl^- , Br^- , NH_3 , SO_4^{2-} , RCO_2^-), а акцепторные (CH_3CN , ROH , H_2O , Py) стимулируют вхождение P_4 в координационную сферу $\text{Cu}(\text{II})$.^{41–43} Важной особенностью реакций (1)–(4) является то, что отношение O_2/P_4 равно стехиометрическим коэффициентам и не зависит от концентрации O_2 , температуры и состава системы. Кислород расходуется лишь на окисление P_4 и не участвует в реакции окисления спирта.^{41–43}

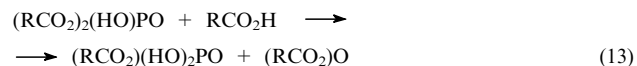
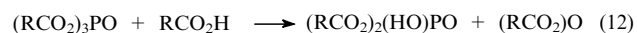
Константы скорости восстановления солей меди(II) тетрафосфором возрастают [$k_{\text{red}} = 2.24$ (CH_3OH), 1.47 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$], а константы окисления кислородом мало изменяются [$k_{\text{ox}} = 0.12$ (CH_3OH), 0.17 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$] симбатно увеличению кислотности спиртов. Такая зависимость указывает на участие в реакции ацидоалкоксосоединенных комплексов меди(II).

Уменьшение концентрации ROH в системе путем замены его на $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$ приводит к снижению выхода триалкилфосфатов (для ТГФ с 66 до 20%), увеличению выхода триалкилфосфитов и незначительному изменению константы скорости реакций (5)–(7). При добавлении $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$ ($c = 1.83$ $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$) k_{red} изменяется от 2.35 до 2.63 $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а k_{ox} — от 0.1 до 0.09 $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Ацидо-комплексы меди(II), не содержащие ROH , реагируют с P_4 с образованием ацилфосфатов, хорошо регистрируемых методом ЯМР ^{31}P -спектроскопии:⁴⁵ Cl_3PO (5 м.д.), $(\text{RCO}_2)_3\text{PO}$ (−20), $(\text{RCO}_2)_2\text{HPO}$ (7), $(\text{RCO}_2)_2(\text{OH})\text{PO}$ (−6), $(\text{RCO}_2)(\text{OH})_2\text{PO}$ (−3 м.д.).

В арен-уксуснокислом растворе и других системах типа арен–карбоновая кислота протекает неизвестная ранее реакция окислительного P – O -сочетания P_4 с карбоновыми кислотами.



Триацилфосфаты частично распадаются с образованием ди- и моноацилфосфатов.



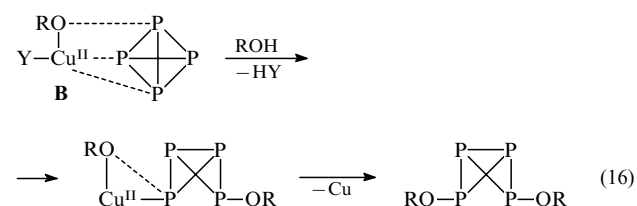
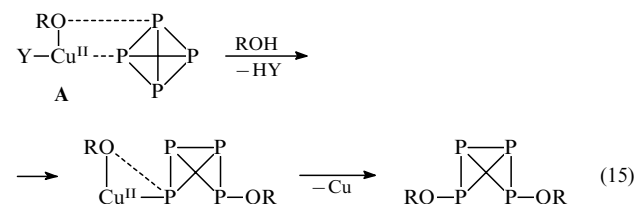
В отсутствие комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ тетрафосфор в арен-спиртовом растворе медленно окисляется кислородом до оксида фосфора P_4O_{10} , этерификация которого протекает крайне медленно лишь до первичных и вторичных эфиров фосфорной кислоты.



Цепное окисление P_4 кислородом не происходит из-за низкой концентрации O_2 и P_4 в жидкой фазе.⁴⁸

Влияние кислотности среды исследовали путем добавок Py и варьирования отношения HCl/LiCl в реакционной системе. При увеличении кислотности среды скорость реакций (5)–(7) падает (k_{red} уменьшается с 4.53 до 0 $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) и возрастает выход диалкилфосфатов (с 3.3 до 53.3% для диэтилфосфата). Добавка пиридина существенно повышает скорость процессов (5)–(7) и выход триалкилфосфатов.^{41–43}

Из приведенных данных следует, что P_4 лучше реагирует с ацидоалкоксильными комплексами меди(II), чем с ацидо-спиртовыми. Галогениды, сульфаты и карбоксилаты железа(II) и (III) на порядок менее активны, чем аналогичные комплексы меди(II).

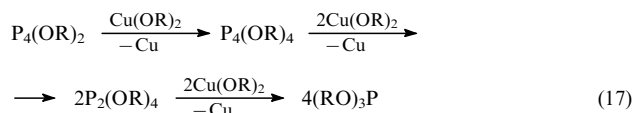


Перечисленные экспериментальные данные указывают на координационный механизм восстановления комплексов Cu(II) тетрафосфором.

Реакция восстановления ацидоалкоксильных комплексов Cu(II) тетрафосфором до Cu(0) состоит из двух этапов: внедрения P₄ по связи Cu—OR с образованием моноалкокситетрафосфин-аниона P₄(OR)[−] и восстановительного сочетания лигандов RO[−] и P₄(OR)[−] с выделением диалкокситетрафосфина.

В пользу координационного механизма свидетельствуют низкие значения энергии активации (50–60 кДж·моль^{−1}) по сравнению с энергиями разрываемых связей P—P (230 кДж·моль^{−1}) и Cu—OR (260 кДж·моль^{−1}), а также отрицательные значения энтропии активации ($\Delta S_{\text{red}}^\ddagger = -82$, $\Delta S_{\text{ox}}^\ddagger = -80$ Дж·моль^{−1}·K^{−1} в C₂H₅OH). Движущими силами реакции внедрения P₄ по связи Cu—OR и восстановительного сдвигания гидроксо- и полиалкоксифосфиновых анионов являются высокая энергия связи P—O (340 кДж·моль^{−1}) и значительный редокс-потенциал пары Cu(II)/Cu(0) (0.34 В).

Последующие стадии окислительного алкоксирования циклических и линейных диалкокси- и тетраалкоксифосфидов, диалкокси- и тетраалкоксидифосфинов ацидокомплексами меди(II) идут быстрее.



Согласно недавно полученным данным,^{29–33} P₄ может выступать как η¹- или как η²-лиганд. При η¹-координации (A) тетраэдрическая молекула P₄ активируется, перестраиваясь в тригональную пирамиду, направленную вершиной к атому металла. Расстояние P_{баз}—P_{ап} длиннее (2.20 Å), чем P_{баз}—P_{баз} (2.09 Å). В результате η²-координации (B) ребро, связанное с металлом, удлиняется на 0.25 Å по сравнению с P—P-связью в свободной молекуле (2.21 Å). Бидентатная координация P₄ способствует более сильной активации молекулы, чем монодентатная. При бидентатном связывании P₄ расстояние P—P увеличивается на 0.14 Å больше, чем при монодентатном,^{29–33} обеспечивая более сильное разрыхление P₄. Поэтому координационно насыщенные комплексы Cu(II), неспособные к η²-координации тетрафосфора, характеризуются более низкой каталитической активностью, чем координационно ненасыщенные комплексы, способные как к η¹-, так и к η²-координации.^{41–43}

Стадии внедрения P₄ по связи Cu—OR и восстановительного сочетания лигандов OR[−] и P₄(OR)[−] были детально исследованы методом полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ППДП).⁴³ Приведены расчеты для анионных ацидоалкоксотетрафосфорных, ацидомоноалкокситетрафосфиновых и катионных пиридингидроксоаминоалкоксотетрафосфорных, аминоалкоксомоноалкокситетрафосфиновых, аквоалкоксотетрафосфорных, аквоалкоксомоноалкокситетрафосфиновых комплексов меди(II).

Характер активации P₄ зависит от дентатности лигандов и общего заряда комплекса меди. неполярная молекула P₄ в результате координации активируется: неравномерно уменьшаются энергии P—P-связей и появляются эффективные заряды на P-атомах, на которых до комплексообразования их не было. Координированный P₄, в отличие от свободного, становится акцептором электронов и активно взаимодействует с лигандами, имеющими неподеленную пару электронов (RO[−], HO[−], Hal[−]). Ион HO[−] моделирует поведение сульфатных и карбоксилатных лигандов. Лиганды, не имеющие после координации с Cu(II) свободной неподеленной пары электронов (H₂O, ROH, NH₃, Py), слабо реагируют с P₄.⁴³

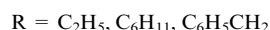
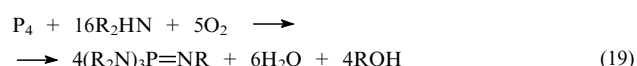
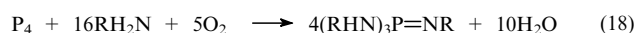
Для определения состава многоцентрового циклического переходного состояния использовались величины эффективных зарядов на атомах P, полная, ковалентная и ионная энергии связей между лигандами (между химически несвязанными атомами). Наиболее сильно лиганды в комплексе Cu(II) взаимодействуют с атомами P молекулы P₄, не связанными с центральным атомом Cu. Энергия связи атомов с лигандами существенно возрастает при увеличении общего положительного заряда комплексов: в анионных комплексах Cu(II) лиганды значительно слабее реагируют с P₄, чем в катионных.⁴³

Восстановительное сочетание лигандов RO[−] и P₄(RO)[−] протекает с участием атома P, ковалентно связанного с ионом Cu(II). Если внедрение P₄ по связи Cu—OR осуществляется через четырехцентровое циклическое переходное состояние (A) или (B), то восстановительное элиминирование лигандов RO[−] и P₄(RO)[−] — через трехчленный циклический интермедиат. Согласно расчетам методом ППДП, удобная ситуация для стадии восстановительного сдвигания алкокси- и моноалкокситетрафосфинового лигандов реализуется, напротив, в анионных комплексах в присутствии донорных лигандов. В таких комплексах связь Cu—P, разрывающаяся в ходе восстановительного сочетания лигандов RO[−] и P₄(RO)[−], является наиболее слабой.

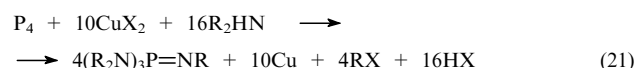
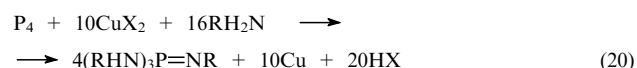
Поскольку для этапа внедрения P₄ по связи Cu—OR более пригодны катионные, а для этапа восстановительного сочетания — анионные комплексы, оптимальные условия достигаются при применении незаряженных комплексов меди(II). Поэтому скорость реакции при варьировании числа ацидолигандов проходит через максимум.⁴³

III. Окислительное P—N-сочетание тетрафосфора с аминами

Комплексы меди(II) проявляют высокую каталитическую активность в реакции окислительного P—N-сочетания P₄ с первичными и вторичными аминами.⁴⁹ Тетрафосфор реагирует с аминами в присутствии кислорода с выделением фосфазосоединений.



В атмосфере аргона тетрафосфор восстанавливает Cu(II) до Cu(0).



Образующаяся согласно реакциям (20), (21) медь(0) мгновенно регенерируется воздухом. Новые реакции (18)–(21) идут очень быстро. При использовании первичного (C₆H₅CH₂NH₂, C₆H₁₁NH₂) и вторичного (C₅H₁₀NH) аминов отношение O₂/P₄ ~ 5. Получение фосфазосоединений по реакциям (18)–(21) имеет препаративное значение.^{50, 51} Новый метод получения триамидофосфаоалкилов значительно проще уже известного,⁵⁰ основанного на P—N-сочетании первичных аминов с трихлорфосфазоуглеводородами и окислительном иминировании соединений фосфора(III) N-хлораминами.^{50–52}

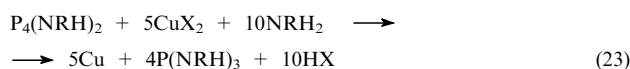
Амины реагируют с P_4 на один-два порядка быстрее, чем спирты. В растворах аминов константы скорости восстановления $Cu(II)$ тетрафосфором и окисления $Cu(I)$ кислородом, рассчитанные по формулам (9) и (10), выше, чем в спиртовой среде. По данным ЯМР ^{31}P -спектроскопии реакции (18)–(21) протекают селективно. Спектры ЯМР ^{31}P содержат лишь пики, характерные для фосфазенов ($10-20$ м.д.) и триамидофосфорных комплексов меди(I) $CuX[P(NR_2)_3]$ (10 м.д.).⁴⁵

Поведение аминных систем в атмосфере кислорода подобно спиртовым. Кинетические ($W-\tau$) и конверсионные ($W-Q$) кривые (τ — время, с; W — скорость реакции, моль $\cdot$ г $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$; Q — степень превращения P_4) при отношении $Cu/P_4 < 10$ имеют экстремальную, а при $Cu/P_4 > 10$ — ниспадающую формы. При смешивании растворов P_4 в арене и CuX_2 в аминной среде происходит резкое смещение потенциала в катодную сторону. По мере поглощения O_2 редокс-потенциал пары $Cu(II)/Cu(I)$ возвращается к исходному значению. Скорость реакций (18)–(21) увеличивается при повышении концентрации $Cu(II)$, R_2HN (или RH_2N), O_2 и температуры, а при добавлении Ru возрастает на два порядка. Методом ИК-спектроскопии установлено, что аминные комплексы меди(II) в пиридине образуют аминокислотные комплексы,⁵³ реакция ускоряется в избытке амина и особенно при добавлении пиридина.⁵⁴

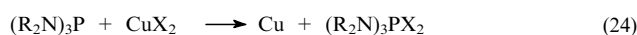
Многочелноэлектронный синтез фосфазосоединений состоит из стадий окислительного аминирования тетрафосфора и окислительного иминирования триамидофосфита. В лимитирующей стадии происходит внедрение P_4 по связи $Cu-NRH$ или $Cu-NR_2$.



Диамидотетрафосфин далее быстро окисляется ацидокомплексами $Cu(II)$ в присутствии амина до триамидофосфита.



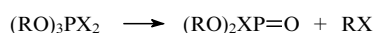
Амиды фосфористой кислоты в присутствии кислот HX подвергаются ацидолизу. Он проходит через стадию образования ацилфосфитов, которые ацилируют выделившийся амин. Для предотвращения ацидолиза триамидофосфитов в реакционную среду добавляли избыток амина. Выделяющиеся в результате реакции (23) молекулы HX гидролизуются до спирта. Триамидофосфиты далее окисляются ацидокомплексами $Cu(II)$ до галогенидов алкиламидофосфония.



Образующиеся галогениды алкиламидофосфония по реакции Арбузова⁵⁵ отщепляют алкилгалогенид с образованием диалкиламидогалогенфосфазоалкила.



Деалкилирование галогенидов алкиламидофосфония протекает благодаря значительной разнице между энергиями связей $P-N$ ($65-70$) и $P=N$ ($100-125$ ккал $\cdot$ моль $^{-1}$). В отличие от необратимых реакций галогенидов алкоксифосфония,

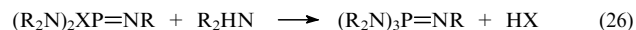


ведущих к превращению связей $P-O$ в $P=O$, реакция (25) обратима.

Глубина процесса (25) зависит от реакционной способности продуктов реакции — фосфазосоединений и алкил-

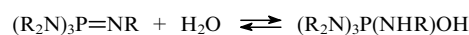
галогенидов. Так как диалкиламидогалогенфосфазоалкилы характеризуются высокой основностью,⁵¹ константа равновесия реакции (25) при нормальной температуре невелика. Хлориды амидофосфония, содержащие только амидные группы, полностью распадаются при температуре выше $150^\circ C$.

В каталитическом процессе равновесие реакции (25) смещается вправо, так как диалкиламидохлорфосфазоалкил образует комплексы с ионом $Cu(II)$ и реагирует с избытком диалкиламина, давая триамидофосфазоалкил.



Таким образом из тетрафосфора, первичных и вторичных аминов можно получать триамидофосфазоалкилы с высоким выходом и большой скоростью. В настоящее время разрабатываются методики получения конкретных веществ.

Триамидофосфазоалкилы характеризуются высокой устойчивостью кратной связи фосфор—азот, не разрушающейся даже при длительном кипячении с водой. По данным ЯМР ^{31}P -спектроскопии,⁵¹ триамидофосфазоалкилы образуют с водой лишь фосфониевые основания.

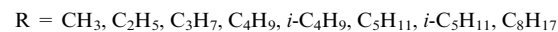
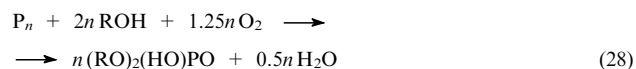
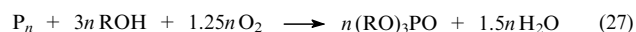


Гидролитическая стабильность триамидофосфазосоединений позволяет широко использовать их в препаративных целях.⁵¹

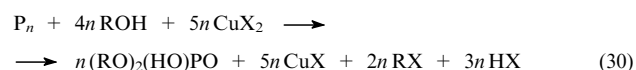
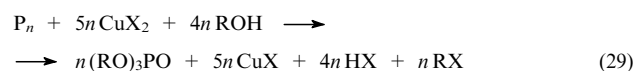
IV. Окислительное P—O-сочетание красного фосфора со спиртами

Красный фосфор (P_n), несмотря на расширение в последние годы масштабов его производства, практически не применяется в органическом синтезе вследствие крайне низкой реакционной способности,¹²⁻⁴⁰ он инертен как в гомолитических, так и в гетеролитических реакциях.^{39,40}

В спиртовых растворах CuX_2 при $80-200^\circ C$ с большой скоростью и высокой селективностью протекает топохимическая реакция окисления полифосфора кислородом до триалкилфосфатов и диалкилфосфатов. Этот процесс впервые описан в работах⁵⁶⁻⁵⁹.



В отсутствие O_2 (и Ag) красный фосфор реагирует со спиртовым раствором CuX_2 .



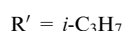
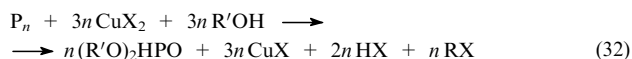
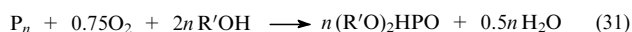
Отношение $(RO)_3PO/(RO)_2(HO)PO$ уменьшается по мере убывания ROH от 20.0 до 0.7 .

Кислород и красный фосфор расходуются только на образование органических фосфатов, выходы которых в расчете на P_n и O_2 всегда равны и составляют $\sim 100\%$. Продукты реакции — три- и диалкилфосфат — являются хорошими растворителями для реакций (27) и (28), поэтому синтез органических фосфатов можно проводить практически до полного расходования спирта. Органические

фосфаты отделяются от катализатора экстракцией гептаном с последующей перегонкой в вакууме: при 4–5 мм рт. ст. триалкилфосфат отгоняется, а диалкилфосфат остается в кубовом остатке. Образующиеся согласно реакциям (29) и (30) ионы Cu(I) быстро окисляются кислородом. Во время регенерации Cu(I) окисляется до Cu(II), а алкилгалогениды гидролизуются водой до спиртов.

Окислительное P–O-сочетание P_n с гликолями (глицерином, этилен-, диэтиленгликолем, бутандиолом) в диоксане приводит к образованию линейных и циклических алкилфосфатов.

В изопропанолу получают диалкилфосфиты.



Полученные в реакциях (27) и (28) органические фосфаты исследовали методами ИК- и ЯМР ^{31}P -спектроскопии, газовой хроматографии, для них также измеряли температуру кипения, плотность, показатель преломления.

Для исследований применяли красный фосфор, очищенный горячим раствором NaOH (согласно эмиссионному спектральному анализу, количество примеси (Si) не превышало 0.1–1.0%). Методом рентгенофазового анализа установлено наличие дальнего порядка для P_n , однако состояние данного вещества близко к аморфному. Поверхность P_n построена из цепей связанных друг с другом молекул P_4 .

Кинетические (W – τ) и конверсионные (W – α) кривые (α — степень превращения красного фосфора), имеющие типичную для топохимических реакций форму,⁶⁰ проходят через максимум. При увеличении температуры, концентрации CuX_2 , O_2 , ROH и других компонентов реакции максимум на кривых (W – τ) становится более четким и достигается при меньших τ . В то же время положение максимума на кривых (W – α), проявляющегося при низких степенях превращения ($\alpha = 0.01 \div 0.1$), мало изменяется при варьировании температуры реакции и компонентов раствора.

Для спиртов от CH_3OH до $i-C_5H_{11}$ энергия активации реакций (27), (28) в кинетическом режиме (в области максимума скорости) составляет 50–140 кДж·моль^{–1}, а энтропия активации равна $-145 \div -75$ Дж·моль^{–1}·K^{–1}. Кинетические и активационные параметры зависят от состава раствора. Исследования с помощью счетчика Коултера и РФЭ-спектроскопии показали, что поверхность и размер частиц P_n не изменяются в ходе опыта и равны 1200 см²·г^{–1} и 24 мкм соответственно. В процессе реакции поверхность P_n окисляется и на 90% покрывается соединениями фосфора(V). Промежуточные продукты окисления фосфора не обнаружены.^{56–59}

Максимальную скорость реакции использовали для расчета удельной скорости по формуле:

$$W_{уд} = \frac{2W_{max}}{\pi g S}, \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \quad (33)$$

где g — навеска, S — удельная поверхность P_4 , W_{max} — максимальная скорость реакции.

Удельная скорость реакций (27) и (28) не зависит от массы P_n и возрастает с увеличением концентрации O_2 , ROH, CuX_2 в жидкой фазе. Кроме того на скорость реакции влияет природа растворителя. Так в бензонитриле реакции (27) и (28) идут быстрее, чем в $(RO)_3PO$, заметно воздействуют на топохимический процесс Pu , H_2O , HCl , $LiCl$, P_2O_5 , H_2SO_4 , $C_6H_5CH_2N$. При варьировании концентрации HCl кривая удельной скорости процесса проходит через острый максимум (т.е. промотирующий и ингибирующий эффекты про-

являют в основном ионы H^+), при изменении концентрации $LiCl$ на кривой скорости реакции обнаружен широкий максимум. Амин ингибирует, а пиридин слабо снижает скорость реакций (27) и (28). Небольшая добавка H_2SO_4 до 1 моль·л^{–1} приводит к образованию алкил- и диалкилсульфатов. Однако большие количества P_2O_5 (больше 1 моль·л^{–1}) вызывают превращение спиртов в олефины. Удельная скорость реакций (27), (28) и выход продуктов слабо изменяются при добавке в спиртовый раствор $CuCl_2$ даже значительных количеств ионов Br^- и I^- . Однако при замене $CuHal_2$ на $CuSO_4$, $Cu(RCH_2CO_2)$, $MnCl_2$, $CoCl_2$, $Mn(AcO)_2$, $Co(AcO)_2$, $Fe(AcO)_3$ кислород перестает поглощаться.^{56–59}

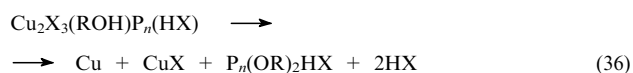
Приведенные данные свидетельствуют об активации поверхности красного фосфора HX за счет разрыва связей P–P между молекулами тетрафосфора.



Далее красный фосфор, активированный HX, адсорбирует гетероэлектронный димер $Cu_2X_3(ROH)$, доминирующий, по данным УФ-спектроскопии,⁴⁷ в смешанных CuX_2 – CuX спиртовых растворах.



Двухэлектронный редокс-распад поверхностного комплекса, образующегося на стадии (35), приводит к выделению на поверхности полифосфонита и металлической меди.



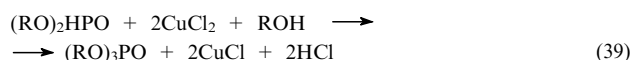
Медь в присутствии CuX_2 быстро растворяется⁴⁹ и окисляется O_2 по реакции (37).



Согласно спектрам ЯМР ^{31}P ,⁴⁵ реакции (27), (28) протекают относительно селективно. Получаются в основном три- и диалкилфосфаты (химический сдвиг — 1 и –2 м.д. соответственно), а в $i-C_3H_7OH$ наблюдаются пики, отвечающие производным четырехкоординированного фосфора $(RO)_2HPO$ (1 м.д.). Исходя из этих данных можно предположить, что триалкилфосфат формируется из диалкилфосфита, образующегося при деалкилировании триалкилфосфита.



Согласно результатам работ^{61,62}, диалкилфосфит легко окисляется $CuCl_2$ в спирте до триалкилфосфата.



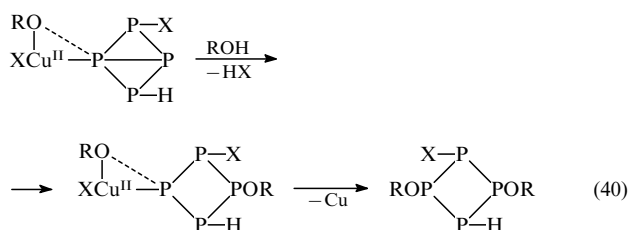
Таким образом, реакции (29)–(37) содержат кислотно-основную и окислительно-восстановительную стадии. Ионы меди(II) довольно быстро окисляют поверхностные атомы красного фосфора благодаря высокому потенциалу двухэлектронного перехода $Cu(II)/Cu(0)$, равному 0.34 В. Карбоксилаты $Fe(II)$, $Co(II)$ и $Mn(II)$, имеющие низкие потенциалы таких переходов, равные примерно –0.3 В, не катализируют реакцию. Не проявляют активности и ионы $Fe(III)$, склонные лишь к одноэлектронному переносу. Отличительной особенностью всех окислителей, под воздействием которых протекают окислительное P–O- и P–N-сочетания низковалентных соединений фосфора с ROH, RH_2N и H_2O , является способность к переносу четного числа электронов.⁶³

Кислотно-основная стадия ускоряется при увеличении кислотности среды и спиртов ($i-C_5H_{11}OH < i-C_4H_9OH <$

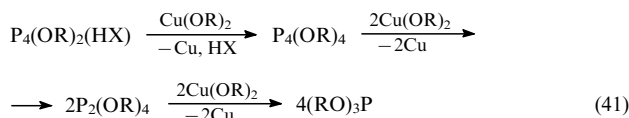
$C_4H_9OH < C_3H_7OH < C_2H_5OH < CH_3OH$), значения pK которых изменяются от 19 до 15. Однако окислительно-восстановительная стадия замедляется при повышении кислотности среды, препятствующей формированию галогеноалкококомплексов $Cu(II)$. В избытке ионов Cl доминируют пента- и гексагалогенокомплексы, не активные в реакциях (29) и (30) вследствие отсутствия ROH в координационной сфере.

Вода, с одной стороны, ускоряет кислотно-основную стадию из-за повышенной кислотности ($pK_a = 14$), а с другой, вытесняет молекулы ROH из комплексов $Cu(II)$. Поэтому при повышении концентрации HX , H_2O и $LiCl$ скорость образования органических фосфатов проходит через максимум.

Полученные результаты дают основание полагать, что окислительно-восстановительная стадия (36) протекает в два этапа: внедрение $P_n(HX)$ по связи $Cu-OR$ и восстановительное сочетание ионов RO^- и $P_n(HX)(OR)^-$ с образованием диалкоксиполифосфина $P_n(HX)(OR)_2$ и металлической меди.



Переходные состояния обоих этапов имеют циклическую структуру. Об этом свидетельствуют низкие значения энергии активации (~ 50 кДж $\cdot$ моль $^{-1}$), отрицательные значения энтропии активации (~ -100 Дж $\cdot$ моль $^{-1} \cdot$ К $^{-1}$) и характер зависимости скорости реакций (29), (30) и выхода продуктов от состава координационной сферы $Cu(II)$. Последующие стадии окислительного алкоксилирования циклических и линейных ди- и тетраалкоксиполифосфинов галогеноалкококомплексами меди(II) идут быстро.



Квантовохимическое исследование методом ППДП координационного механизма реакции (40) проведено с использованием кластерной модели адсорбции.⁵⁹ В кластерных моделях использован ограниченный фрагмент твердого тела (кластер). Обрыв связей в тетрафосфорном кластере компенсировался путем замыкания валентно-ненасыщенных атомов фосфора на атом водорода (P_4H_2). Это обычный способ учета граничных условий малых кластеров и исключение влияния разрыва связей между атомами кластера и твердым телом, применяемый в кластерных моделях.⁶⁴ Принималось, что атомы тетрафосфорного кластера на поверхности имеют такое же строение, как и в объеме.

Для выбора структуры переходного циклического интермедиата внутрисферной реакции (40) использовали предложенный в работе⁵⁹ метод, основанный на сопоставлении энергий полной, ковалентной и ионной связей между лигандами (между химически несвязанными атомами комплекса). Проведены расчеты как для анионных, так и для катионных кластеров с различным количеством анионов и молекул в координационной сфере $Cu(II)$.

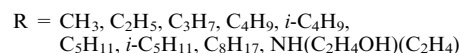
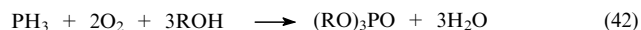
В результате координации тетрафосфорного кластера с ионом $Cu(II)$ происходит неравномерное ослабление связей $P-P$ кластера $P_4(H)_2$. Координированный кластер $P_4(H)_2$ становится акцептором электронов и образует связи с внутрисферными лигандами (HO , RO , X), обладающими после координации неподеленной электронной парой.

Лиганды, которые в результате координации с $Cu(II)$ теряют свободную электронную пару (H_2O , ROH), слабо реагируют с $P_4(H)_2$.⁵⁹ По этой причине значение скорости $P-O$ сочетания P_n со спиртами проходит через максимум при изменении кислотности среды (в CH_3OH при варьировании концентрации HCl от 0 до 5.6 моль $\cdot$ л $^{-1}$ максимальная скорость достигается при $c_{HCl} = 0.6$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) и возрастает при увеличении кислотности ROH . Наиболее сильные связи лиганды формируют с P -атомами $P_4(H)_2$, не связанными с центральным атомом. В катионных комплексах связи $P_4(H)_2$ с лигандами прочнее, чем в анионных.⁵⁹ Поэтому каталитическая активность галогенидов $Cu(II)$ проходит через максимум при изменении числа галогенид-ионов в координационной сфере.⁵⁶⁻⁵⁹

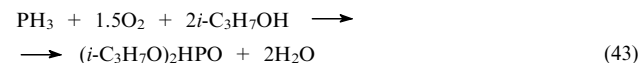
V. Окислительное $P-O$ сочетание фосфина со спиртами

Фосфин плохо реагирует с органическими веществами,^{9,10} поэтому значительное количество высокотоксичного PH_3 на фосфорных и гипохлоритных заводах сжигается с целью обезвреживания.¹¹

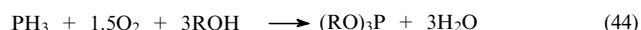
Еще в 1972 г. обнаружено,⁴⁶ что PH_3 очень быстро поглощается спиртовым раствором хлорида меди(II). Позднее было установлено, что PH_3 реагирует со спиртом с образованием продуктов окислительного фосфорилирования, характер которых зависит от температуры и природы лиганда.^{8,63,65-79} В атмосфере O_2 при 25–70°C в галогенидных системах ($CuHal_2$) основным продуктом реакции является триалкилфосфат (выход до 100%).



Из вторичных спиртов получают диалкилфосфиты, например:



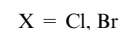
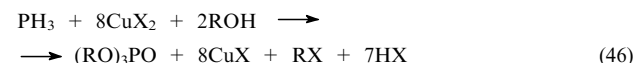
В карбоксилатных и сульфатных системах (спиртовые растворы $Cu(RCO_2)_2$ и $CuSO_4$) при 25–70°C образуются преимущественно триалкилфосфиты.



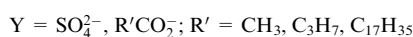
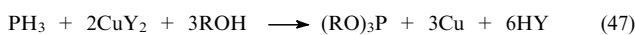
В отличие от тетрафосфора фосфин при 100–150°C как в галогенидных, так и в карбоксилатных системах образует значительное количество диалкилфосфата (до 98%).⁸



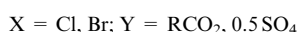
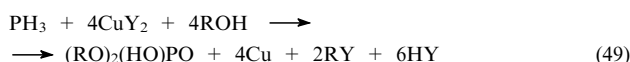
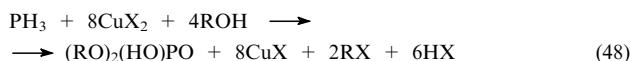
Реакции (42)–(45) можно осуществлять как непрерывным способом путем подачи разбавленной смеси PH_3-O_2-Ag в реактор, так и периодическим, подавая в реактор сначала смесь PH_3 с Ag , а затем O_2 .^{8,63-70} В атмосфере аргона при 25–75°C в галогенидных системах поглощение PH_3 сопровождается образованием одновалентной меди и триалкилфосфата.



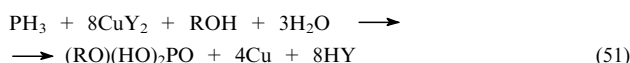
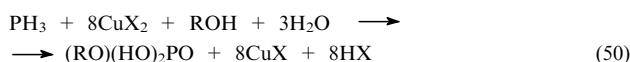
В карбоксилатных и сульфатных системах при низкой температуре (25–70°C) получают триалкилфосфит и металлическая медь.



При высокой температуре (100–150°C) в обоих случаях формируется диалкилфосфат.

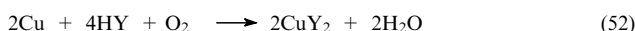


В присутствии H_2O идут реакции окислительного фосфорилирования спирта и воды.



Добавка кислоты (HCl) стимулирует образование диалкилфосфата (до 86%), а добавка щелочи (пиридина) — триалкилфосфата (при 25–70°C) и триалкилфосфата (при 100–150°C), выход последнего увеличивается до 88–100%.^{8, 63, 65–70}

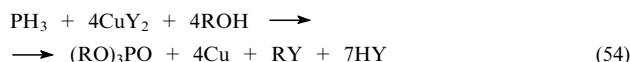
Образующаяся по реакциям (46)–(51) одновалентная или металлическая медь окисляется кислородом или воздухом по реакциям (37) и (52).



Одновременно с регенерацией меди(II) происходит гидролиз алкилгалогенидов и алкилсульфатов до исходных спиртов.



Алкилкарбоксилаты не разрушаются и накапливаются в системе. В присутствии пиридина направление реакции не зависит от природы ацидолиганда, но зависит от температуры. В области низких температур идет реакция типа (47), а при высоких температурах осуществляется реакция



При разбавлении спирта другим органическим растворителем образуется, главным образом, диалкилфосфат. Соли меди отделяются от других продуктов реакции вакуумной перегонкой и могут быть применены повторно.^{8, 63–70}

Скорость реакции окислительного P–O-сочетания PH_3 со спиртами также зависит от температуры, природы ацидоионов, концентрации ROH , CuX , H_2O , HX и Py . Реакции (46)–(51) имеют автокаталитический характер и начинаются лишь после накопления некоторого количества CuX или CuY . Когда исходная концентрация Cu(I) значительно меньше концентрации Cu(II) , начальная скорость близка к нулю. По мере увеличения количества поглощенного PH_3 и времени скорость реакции повышается, достигая максимума, а затем спадает до нуля. Конверсионные (W – Q) и кинетические (W – τ) кривые имеют экстремальный характер.^{8, 63–70} Максимум скорости достигается, когда текущие концентрации Cu(II) и Cu(I) равны.

Конверсионные кривые описываются уравнением

$$W = k_1[\text{Cu(II)}]^{0.5}[\text{Cu(I)}]^{0.5}[\text{PH}_3]^{0.5}[\text{ROH}]^{0.5} \quad (55)$$

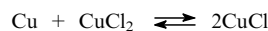
где k_1 — константа скорости, л · моль⁻¹ · с⁻¹.

$k_1 = (0.2–2.7) \cdot 10^{-2}$ в присутствии CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2)_2$, $\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2)_2$ и $k_1 = (0.2–20) \cdot 10^{-3}$ при катализе CuSO_4 . Скорость реакций (46)–(51) определяли по расходу PH_3 , Cu(II) и накоплению $(\text{RO})_3\text{PO}$, $(\text{RO})_2\text{HPO}$, $(\text{RO})_2(\text{OH})\text{PO}$ и RY .

В смешанном водно-спиртовом растворе ацидокомплексов меди(II) идут реакции (50) и (51). Скорость этих реакций в системе $\text{ROH}–\text{H}_2\text{O}–\text{CuY}_2–\text{NH}_4\text{OH}–\text{HX}$ минимальна при pH 2–5. Она возрастает как при увеличении концентрации NH_4OH , так и HX .⁴⁹ Высокий выход триалкилфосфатов (до 100%) имеет место лишь в безводных системах.^{8, 63–70} По данным УФ-спектроскопии комплексы Cu(II) со спиртами существуют лишь при содержании H_2O меньше 10%. В спирте, как и в других органических растворителях, константы устойчивости соединений меди(II) возрастают.

На основании УФ-, ЭПР-спектроскопии, магнитной восприимчивости и потенциометрии можно считать, что в галогенидных, сульфатных и карбоксилатных системах фосфин окисляется ацидоспиртовыми, а в аммиачных и пиридиновых — ацидоаммиачными и ацидопиридиновыми комплексами меди(II).⁶³

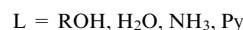
По данным спектроскопии ЯМР ^{31}P продукты неполного замещения H-атомов PH_3 на алкокси- или гидроксигруппы [фосфинит — $(\text{RO})\text{H}_2\text{P}$, фосфонит — $(\text{RO})_2\text{HP}$], характеризующиеся химическими сдвигами в области 100 и 180 м.д., не накапливаются. Отсюда следует, что в лимитирующей стадии происходит замещение одного H-атома PH_3 на алкокси- или гидроксигруппу в результате двухэлектронного восстановления Cu(II) до Cu(0) .^{8, 63–70} Последующее замещение остальных H-атомов на алкокси- или гидроксигруппу происходит быстро. Образующаяся металлическая медь окисляется ионами меди(II) по реакции типа:



$$K_p = 8 \cdot 10^6.$$

Поскольку продукты неполного замещения H-атомов PH_3 на функциональную группу, которые характеризуются более высоким окислительно-восстановительным потенциалом и у которых лигандные свойства выражены сильнее,⁴⁴ окисляются быстрее фосфина, следует предположить координационный механизм лимитирующей стадии.^{8, 63–70} Об этом свидетельствуют низкая энергия активации, отрицательная энтропия и дробный порядок показателей степени в уравнении (55).

Из УФ-спектров и кинетических данных следует, что ионы Cu(I) катализируют восстановление Cu(II) фосфином за счет образования димера Cu_2^{3+} .

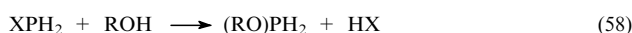
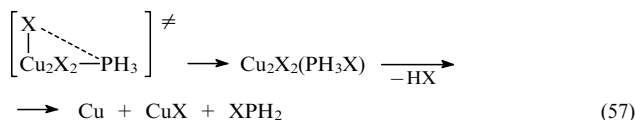


Ионы Cu(II) и Cu(I) формируют димерные комплексы $\text{Cu}_2\text{L}_6\text{Y}_3$ благодаря присутствию в координационной сфере Cu ацидоионов (X^- , Y^-), обладающих неподеленной парой электронов и способных служить мостиками между двумя атомами меди. Такие комплексы, увеличивающие растворимость Cu(I) , образуются как в водных, так и в неводных средах.^{44, 47} Фосфин, вода, пиридин, аммиак, не имеющие после координации с медью свободной неподеленной пары электронов, не могут быть мостиковыми лигандами и участвовать в образовании димеров. Поэтому гетероядерные димеры Cu_2^{3+} доминируют в смешанных растворах $\text{Cu(II)}–\text{Cu(I)}$ в отсутствие PH_3 .⁴⁷

Каталитический эффект меди(I) обусловлен ее особой склонностью к комплексообразованию с фосфином.⁴⁴ Ионы Cu(I) наряду с другими низковалентными ионами d^{10} -металлов [Ag(I) , Hg(II) , Au(I) , Pd(II)] формируют устойчивые комплексы с PH_3 .^{44, 63} Ионы металлов иной электронной конфигурации, такие как Cu(II) , комплексы с PH_3 не соз-

дают.⁴⁴ Видимо, медь(II) окисляет фосфин, координированный с Cu(I), через образование димера.

Окислительное гидроксирование PH_3 , идущее в кислых водно-спиртовых и спиртовых растворах CuX_2 , протекает через следующие ключевые стадии:



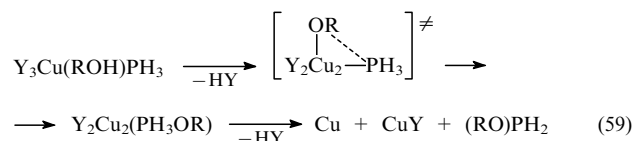
Низкая энергия ($10\text{--}40 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) и отрицательная энтропия активации ($-140 \div -300 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) указывают на то, что PH_3 реагирует с ионом X^- в координационной сфере атома Cu, образуя трехчленное переходное состояние.

В лимитирующей стадии (57) осуществляется внедрение PH_3 по связи Cu—X с образованием фосфорана (или квазифосфониевой соли), разлагающегося с выделением галогенфосфина (XPH_2), Cu(0) и HX. Этот механизм согласуется со свойствами производных трехвалентного фосфора.^{48, 71–73} Для последних (PH_3 , PR_3 , $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{OR})_3$, $(\text{RO})_2\text{P}$, $(\text{RO})_2\text{HP}$ и т.д.) характерны реакции образования пентавалентных продуктов, в которых атом фосфора с субстратом формирует одновременно либо две σ -связи, либо σ - и π -связи.⁴⁸ Аналогичная стадия внутрисферного внедрения PR_3 по связи М—О лимитирует реакции окисления триалкилфосфинов кислородом в присутствии комплексов платины, рутения, кобальта, железа, рения и меди.⁷¹

При получении виниларенов из алкенов и арилгалогенидов в присутствии $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{---P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ реакция восстановительного элиминирования арилтрифенилфосфониевой соли является побочным процессом,⁷³ который ускоряется, если арилгалогенид содержит сильные электронодонорные заместители (гидрокси- или аминогруппу).

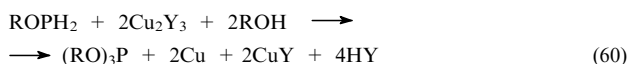
Так как устойчивость фосфониевой соли по мере снижения числа связей P—H растет, скорость стадии типа (57) при замещении H-атомов PH_3 на алкокси- или гидроксигруппы возрастает. Алкоголиз галогенфосфина (58) протекает быстро.⁴⁸

В нейтральных спиртовых и водно-спиртовых средах восстановление меди(II) идет по другому механизму.

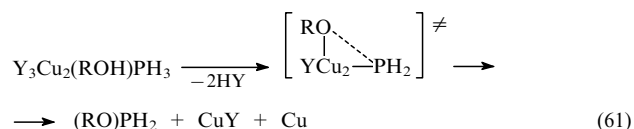


В ключевой стадии реакции (59) имеет место внедрение фосфина по связи Cu—OR, в результате которого трехкоординированный фосфор превращается в пентакоординированный. Образующийся фосфоран разлагается с выделением фосфинита, меди(0) и HY .^{8, 63–70}

При образовании промежуточного фосфорана — $\text{Cu}_2\text{Y}_2(\text{RONPH}_3)$ — валентность ионов меди не изменяется. Так как кислотность фосфорана значительно выше, чем PH_3 , то редокс-распад сопровождается разрывом связи P—H. Последующее окисление фосфинита RONPH_2 до триалкилфосфита протекает быстрее, чем для PH_3 .



В щелочных спиртовых средах фосфин окисляется ионами меди(II) по-другому.

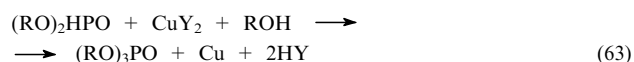


Если в нейтральных средах [реакция (59)] происходит депротонизация лишь координированной молекулы RON , то в щелочных ионизируются не только RON , но и фосфин [реакция (61)]. На лимитирующей стадии (61) имеет место восстановительное элиминирование фосфинита при взаимодействии фосфида с алкокси-ионом.

Этот механизм также согласуется с координационными свойствами фосфидов металлов.⁷¹ При комплексообразовании на несколько порядков усиливается кислотность молекул HZ [$\text{Z} = \text{OH}$, OR , NH_2 , NR_2 , Hal , RCO_2 , SH , CN , SR , PH_2 , PRH , PR_2 , $\text{PO}(\text{OR})_2$, $\text{P}(\text{OR})_2$, $\text{PH}(\text{OR})$, $\text{OPH}(\text{OR})$ и др.].⁷⁴ По данным^{71, 72}, связанный с ионами осмия, хрома, молибдена и вольфрама фосфидный лиганд, который образовался при депротонизации вторичных и первичных фосфинов, алкилируется метилиодидом (электрофилом) или алкоксируется алкоксид-ионом (нуклеофилом).

Пиридин способствует формированию алкоксидных и фосфидных комплексов меди(II), так как он усиливает кислотность координированных молекул HZ .⁵⁴ Пиридин не только влияет на механизм внутрисферных превращений фосфин-спиртовых комплексов меди(II), но и на поведение промежуточных фосфорорганических соединений. В спектрах ЯМР ^{31}P продуктов реакции наряду с полосами химических сдвигов, характерных для триалкилфосфатов, диалкилфосфатов, триалкилфосфатных комплексов меди(I) (-1 , -2 , 15 м.д. соответственно), постоянно присутствуют полосы, типичные для диалкилфосфитов (8 м.д.).⁴⁵ В случае использования вторичного спирта, например $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, диалкилфосфит становится основным продуктом. Выход диалкилфосфита в сульфатных и карбоксилатных системах всегда выше, чем в галогенидных.^{8, 63–70}

Из приведенных данных следует, что три- и диалкилфосфаты получаются при окислении комплексами меди(II) ди- и моноалкилфосфитов, образующихся при деалкилировании триалкилфосфита.



Производные трехкоординированного фосфора $(\text{RO})_3\text{P}$ деалкилируются значительно легче производных четырехкоординированного фосфора $(\text{RO})_2\text{HPO}$, $(\text{RO})(\text{HO})\text{HPO}$, $(\text{RO})_2(\text{HO})\text{PO}$, $(\text{RO})_3\text{PO}$.⁴⁸ Скорость деалкилирования снижается при повышении pH среды, длины углеводородного радикала и переходе от галогенидной к карбоксилатной и сульфатной системам. Пиридин и избыток спирта связывают HX и HY , образуя соли оксония и пиридиния, и снижают глубину декарбоксилирования триалкилфосфатов.⁴⁸

Кинетическим и физико-химическими методами показано, что механизм P—O-сочетания PH_3 со спиртом в координационной сфере Cu(II) зависит от pH среды. В нейтральных и кислых средах в лимитирующей стадии происходит внедрение фосфина по связи Cu—лиганд (X^- , RO^-) с образованием фосфорана, разрушающегося с выделением фосфинита, кислоты и меди(0). В аммиачных и пиридиновых средах, способствующих депротонированию фосфина и спирта, в ключевой стадии происходит восстановительное

элиминирование фосфинита в результате сдвигания фосфида с алкоксидом. В щелочной среде скорость восстановления меди(II) фосфином возрастает с увеличением положительного заряда комплекса, т.е. с повышением числа молекул NH_3 или Pu во внутренней сфере меди(II). В кислой и нейтральной средах скорость реакции увеличивается с ростом числа ацидологандов, т.е. отрицательного заряда комплекса меди(II).^{8, 63–70}

Для выяснения причин зависимости механизма $\text{P}-\text{O}$ -сочетания PH_3 с RON от состава комплекса меди(II) проведено детальное квантовохимическое исследование гипотетических интермедиатов реакций (46)–(51), образующихся в кислой, нейтральной и щелочной средах, и свободных молекул PH_3 и RON .

Изучение комплексов проводили методами ППДП⁶⁵ и Малликена–Вольфсберга–Гельмгольца (МВГ).^{75–77} Метод ППДП дает значения общей энергии комплекса, по которой можно оценить вероятность существования предполагаемого интермедиата, зарядов всех атомов, позволяющих сопоставить электрофильность и нуклеофильность координированных молекул, величины полной, ковалентной и ионной энергий связей между всеми атомами аддукта.⁷⁸ Для расчетов была разработана программа, реализующая полуэмпирический вариант параметризации метода ППДП, приспособленная для исследования структуры комплексов переходных металлов.⁷⁸ В качестве базиса использовались $3d$ -, $4s$ -, $4p$ -орбитали меди(II) и валентные s -, p -орбитали координированных молекул. Была принята искаженно-октаэдрическая структура комплексов меди(II), в которой реагирующие молекулы (RON , PH_3) и ионы (RO^- , PH_2^- , X^-) располагались в экваториальной плоскости в *цис*-положении друг к другу. Геометрия лигандов принималась стандартной.⁶⁵

Спирт и фосфин являются крайне слабыми OH - и PH -кислотами ($\text{p}K_a \approx 15–32$). Они активируются очень слабыми основаниями в безводных растворителях⁷⁹ и комплексами металлов.^{71, 74} Причем для активации спиртов нужны высоковалентные, а для активации фосфина — низковалентные катионы металлов. Под влиянием комплексов металлов константы кислотной диссоциации PH - и OH -кислот увеличиваются на несколько порядков.⁷⁴ При подборе интермедиатов учитывали, что в зависимости от pH среды изменяется состав координационной сферы меди(II). В аммиачных средах доминируют катионные, а в галогенидных — анионные комплексы,⁵⁴ с повышением основности среды возрастает вероятность алкокси- и фосфидо-реакций, т.е. реакций в результате которых образуются алкокси- и фосфидолиганды.⁵⁴

Для исследования поведения интермедиатов рассчитаны энергии связей между атомами внутри координированных молекул ($\text{P}-\text{H}$, $\text{O}-\text{H}$), между атомом меди и донорными атомами лигандов ($\text{Cu}-\text{P}$, $\text{Cu}-\text{O}$, $\text{Cu}-\text{X}$), разрывающихся в ходе реакций окислительного $\text{P}-\text{O}$ -сочетания PH_3 с RON . Кроме того, рассчитаны значения энергий связи между атомами $\text{P}-\text{O}$, $\text{P}-\text{X}$, $\text{H}_\text{P}-\text{X}$, $\text{H}_\text{P}-\text{O}$, $\text{H}_\text{O}-\text{X}$, $\text{H}_\text{O}-\text{P}$, $\text{H}_\text{O}-\text{O}$ в исходных реагентах до образования химических связей в реакциях окислительного $\text{P}-\text{O}$ -сочетания PH_3 с RON (H_O , H_P — атомы водорода, связанные с O - и P -атомами).⁶⁷

Ключевые стадии реакций внутрисферного $\text{P}-\text{O}$ -сочетания PH_3 с RON — внедрение и восстановительное элиминирование лигандов — идут через промежуточное образование полярного многоцентрового метallocикла, в котором одновременно происходит разрыв и формирование новых связей [реакции (57), (59), (61)].

Путем сопоставления энергии связи между химически связанными и химически не связанными атомами удается найти вероятное строение циклического многоцентрового переходного состояния, направление согласованного редокс-распада промежуточного комплекса и оценить харак-

тер влияния растворителя. Энергия связи между атомами, расположенными на расстоянии больше суммы ковалентных радиусов, мала и значительно ниже энергии химических связей.⁶⁵

Поведение интермедиатов в кислой среде изучали с помощью комплексов меди(II), содержащих различное число молекул спирта, фосфина, воды и галогенид-ионов. По результатам расчетов гидроксо- и алкоксифосфиновых комплексов Cu(II) судили о свойствах нейтральной среды. Гидроксолиганды в этих комплексах моделировали сульфат-, фосфат- и карбоксилат-анионы. Медно-аммиачные и медно-пиридиновые системы исследовали путем расчета гидроксо-, алкоксипиридинфосфиновых и гидроксо-, алкоксаминфосфиновых комплексов меди(II). Число нейтральных молекул (PH_3 , NH_3 , Pu , H_2O) и анионов (PH_2^- , Cl^- , HO^- , RO^-) варьировали таким образом, чтобы заряд комплексов изменялся от +2 до –4.⁶⁵

В координационной сфере малополярная молекула PH_3 активируется и становится полярной. Если в свободной молекуле PH_3 на атомах P и H эффективный заряд равен нулю, то в результате координации на этих атомах возникает заряд, зависящий от состава и общего заряда комплекса. В анионных комплексах заряд на атоме P положительный, а в катионных — отрицательный. У координированной молекулы PH_3 возрастает ионный характер связи $\text{P}-\text{H}$. Молекула спирта при комплексообразовании активируется значительно сильнее. В результате координации существенно возрастает ионный характер связи $\text{O}-\text{H}$, на атоме O усиливается отрицательный эффективный заряд, а на атоме H увеличивается положительный заряд, изменяющийся в зависимости от состава и суммарного заряда комплекса.⁶⁵

Характер активации PH_3 сильнее зависит от состава и заряда комплекса, чем у спиртов. Судя по заряду на атоме P , фосфин в катионных комплексах приобретает нуклеофильную, а в анионных — электрофильную реакционную способность. Исходя из зарядов на атоме O , спирт и вода проявляют нуклеофильную реакционную способность как в положительно, так и в отрицательно заряженных комплексах. Из-за относительно низкого ионного характера связи $\text{P}-\text{H}$ фосфина по сравнению со связью $\text{O}-\text{H}$ спирта, реакционная способность фосфина больше зависит от диэлектрической проницаемости среды.⁸⁰ Из сопоставления ионного характера связей $\text{P}-\text{H}$ и $\text{O}-\text{H}$ и зарядов на атомах P , O , H следует, что гидроксо-реакция более предпочтительна, чем алкокси-, особенно, фосфидо-реакция. В координационной сфере меди(II) более вероятно образование гидроксо-, чем алкокси- и фосфид-ионов. Энергия связей $\text{Cu}-\text{P}$, $\text{Cu}-\text{O}$ и $\text{Cu}-\text{X}$ резко возрастает при переходе от фосфиновых и спиртовых к фосфидным, алкоксидным и гидроксидным комплексам. В результате депротонизации фосфина резко усиливается ионный характер связей $\text{Cu}-\text{P}$. Так как в полярных средах ионные связи обладают более высокой реакционной способностью, чем ковалентные,⁸⁰ то с увеличением ионного характера связи возрастает ее активность.

У галогенидоаквофосфинспиртовых комплексов, доминирующих в кислых средах, наиболее ионный характер имеет связь $\text{Cu}-\text{X}$. По этой причине в кислых средах имеет место окислительное галогенирование фосфина и алколиз образующегося галогенфосфина [реакции (57), (58)].⁴⁶

Координационный характер реакции стимулируют связи, возникающие между лигандами. Согласно квантовохимическим расчетам⁶⁵ координированный фосфин формирует достаточно прочные связи с лигандами в анионных комплексах меди(II). Можно полагать, что редокс-распад галогенидоаквофосфинспиртовых и алкоксифосфиновых комплексов Cu(II) происходит за счет внедрения PH_3 по связям $\text{Cu}-\text{X}$ и $\text{Cu}-\text{OR}$ [реакции (57)–(61)].⁶⁵

В аммиачных и пиридиновых средах доминируют катионные комплексы меди(II).⁵⁴ По данным квантовохимического исследования,⁶⁵ в таких комплексах фосфин не обра-

зует связей с лигандами. К тому же, в щелочных средах формируются фосфидные и алкоксидные лиганды.⁷⁹ Аммиачные и пиридиновые комплексы меди подвергаются редокс-распаду в результате взаимодействия между фосфид- и алкокси-ионами. Образующийся в процессе восстановительного сдвигания фосфидного и алкоксидного лигандов фосфинит легче депротонируется ($pK_a = 15$), чем PH_3 ($pK_a = -14$). Поэтому фосфинит и фосфонит быстрее окисляются ионами меди(II), чем фосфин.

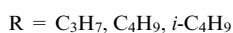
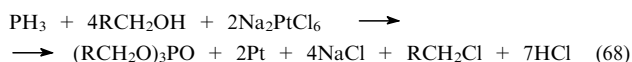
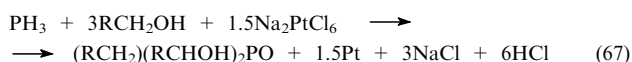
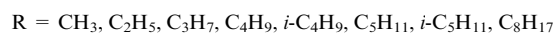
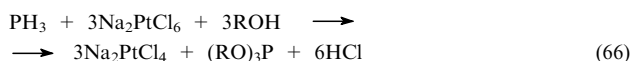
Содействуют внутрисферным реакциям (65) и лиганды, непосредственно не участвующие в редокс-распаде промежуточного комплекса.⁶⁵ Согласно квантовохимическим расчетам, эти лиганды формируют достаточно прочные связи с атомами водорода PH_3 и ROH , оказывая нуклеофильную поддержку фосфидо- и алкокси-реакциям, ведущим к образованию фосфид- и алкоксид-ионов в координационной сфере. Особенно сильные связи между атомами H фосфина и спирта образуются в катионных комплексах меди.

Таким образом, методом ППДП исследован механизм активации фосфина и спирта в координационной сфере меди(II). Показано, что вероятность внедрения PH_3 по связи металл–лиганд и восстановительного сдвигания фосфидного и алкоксидного лигандов можно оценить по величине энергии связи между реагирующими лигандами. В кислых и нейтральных средах, способствующих формированию анионных комплексов меди(II), в ключевой стадии происходит внедрение фосфина по связи металл–лиганд; в аммиачных и пиридиновых растворах, обеспечивающих образование катионных комплексов, в лимитирующей стадии осуществляется восстановительное сочетание фосфидного и алкоксидного лигандов.

VI. Окислительное P–C-сочетание фосфина со спиртами

В последние годы обнаружен целый ряд новых органических реакций с участием галогенидов платины(II) и (IV), например, окисление алканов, аренов, олефинов, спиртов, оксида углерода и т.д.^{81–86} Окислительная активность галогенидов платины(II), (IV), как правило, симбатна кинетическим константам обмена лигандов и термодинамическим константам устойчивости и антибатна редокс-потенциалам и энергиям связи $\text{Pt}–\text{X}$.^{81–87} Обычно галогениды платины(II) катализируют восстановление платины(IV) различными субстратами путем образования димеров, содержащих платину(II) и (IV). В работах^{63,88–90} описана новая реакция окислительного алкоксилирования и оксиалкилирования фосфина.

При пропускании газовой смеси $\text{PH}_3–\text{Ag}$, даже со следовыми количествами фосфина, при 25–150°C через спиртовой раствор комплексов Na_2PtCl_6 , известных своей высокой инертностью и устойчивостью,⁸⁷ образуются триалкилфосфиты (при 25–70°C), триалкилфосфаты и оксиды третичных фосфинов (при 90–150°C).^{88,89}



Новые реакции идут очень быстро. Реакция (66) заканчивается после восстановления Pt(IV) до Pt(II) , а реакции (67) и (68) — после восстановления Pt(IV) до Pt(0) , выпадающей в

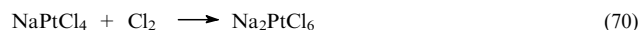
виде черного мелкозернистого осадка на дно реактора. Во время поглощения PH_3 спиртовым раствором Na_2PtCl_6 редокс-потенциал (φ) пары Pt(IV)/Pt(II) смещается в катодную сторону.^{88,89}

Изменения системы $\text{PH}_3–\text{Na}_2\text{PtCl}_6–\text{ROH}$ анализировали по характеру конверсионных ($W–Q$), кинетических ($W–\tau$) и потенциометрических ($\varphi–Q$, $\varphi–\tau$) кривых. Конверсионные и кинетические кривые во всех случаях проходили через максимум.

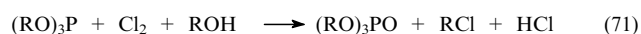
Скорость реакции (66) описывается уравнением

$$W = k_1[\text{Pt(IV)}]^{0.5}[\text{Pt(II)}]^{0.5}[\text{PH}_3]^{0.5}[\text{ROH}]^{0.5} \quad (69)$$

Отработанный раствор после восстановления Pt(IV) до Pt(II) легко регенерируется разбавленной газовой смесью $\text{Cl}_2–\text{Ar}$.



Во время регенерации платины происходит окисление триалкилфосфитов до триалкилфосфатов.



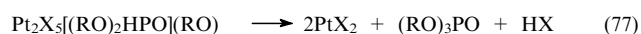
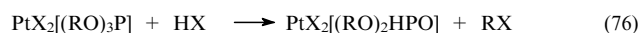
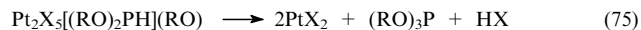
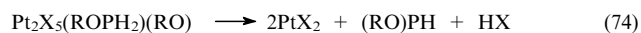
Кинетические параметры реакций (67), (68) характеризуются более сложной формулой

$$W = k_1[\text{PH}_3]^{0.5}[\text{ROH}]^{0.5}([\text{Pt(IV)}]^{0.5}[\text{Pt(II)}]^{0.5}) + k_2[\text{Pt(II)}] \quad (72)$$

где k_1, k_2 — константы скорости, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Из уравнений (69) и (72) следует, что реакции (66)–(68) протекают в координационной сфере димерных и смешанных галогенидоалкоксифосфиновых комплексов платины(IV) и (II). По мере восстановления Pt(IV) до Pt(II) цвет раствора изменяется от ярко-оранжевого до темно-коричневого, что указывает на образование гетеровалентных комплексов платины.⁸⁰ О координационном механизме реакций (66)–(68) свидетельствуют низкие значения энергии активации ($E^\ddagger = 28–56 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) и энтропии активации ($\Delta S^\ddagger = -140 \div -20 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), дробный порядок по реагентам $[\text{Pt(IV)}]$, PH_3 , ROH], отрицательное влияние H_2O , HCl , NaCl и положительное — NaBr , NaI , Pt(II) . Иодиды, бромиды и платина(II) катализируют внедрение PH_3 и ROH в координационную сферу хлоридов Pt(IV) .⁸⁷

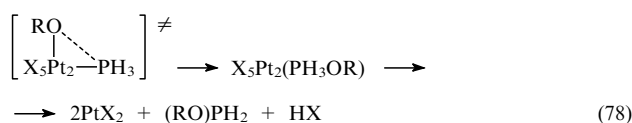
При низкой температуре продукты $(\text{RO})_3\text{P}$ и Pt(II) формируют прочные нерастворимые в спиртах комплексы $[\text{Pt(OR)}_3]/\text{PtCl}_4$. Состав комплексов установлен методами РСМА, РФЭ- и ИК-спектроскопии.^{88,89} Промежуточные фосфорорганические соединения, образующиеся при высокой температуре, исследовали методами ЯМР ^{31}P -спектроскопии.⁴⁵ Анализ реакционной среды в ходе опыта показал наличие химических сдвигов, характерных для $(\text{RCH}_2\text{O})_3\text{P}$ (95–100), $(\text{RCHON})_3\text{P}$ (–40 ÷ –30), $(\text{RCH}_2)(\text{RCHON})_2\text{PO}$ (40–50), $(\text{RCH}_2\text{O})_2\text{HPO}$ (4–8) и $(\text{RCH}_2\text{O})_3\text{PO}$ (–3 м.д.).⁴⁵ Отсюда следует, что триалкилфосфаты формируются следующим образом:



Согласно уравнениям (73)–(77), спирт активируется посредством депротонирования и образования ковалентной связи $\text{Pt}–\text{O}$.⁹¹ Реакции (74)–(77) идут быстрее, чем (73), так как фосфинит, фосфонит и фосфит, в отличие от фосфина, легко формируют комплексы с Pt(IV) и (II).^{92,93} Платина(II) способствует не только внедрению PH_3 и ROH в координа-

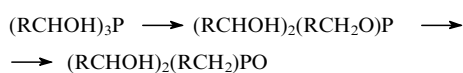
ционную сферу Pt(IV),⁸⁷ но и деалкилированию триалкилфосфитов.^{92,93} Так, в воде при 25°C гидролиз (CH₃O)₃P протекает более 40 ч, а в присутствии K₂PtCl₆ заканчивается мгновенно.⁹² Если превращение триалкилфосфита в диалкилфосфит (76) осуществляется быстро, то последующий гидролиз диалкилфосфита даже в присутствии Pt(II) идет медленно.⁹²

Поскольку продукты хлорирования фосфина — PCl₃ и PCl₅, характеризующиеся химическими сдвигами 220 и —80 м.д. соответственно,⁴⁵ не обнаружены, то можно предположить, что триалкилфосфиты формируются под воздействием Pt(IV) путем последовательного замещения атомов H фосфина на алкокси-группу, деалкилирования триалкилфосфита до диалкилфосфита, замещения атомов H диалкилфосфита на алкокси-группу. Фосфин, фосфинит, фосфонит и диалкилфосфит внедряются по связи Pt—O, формируя фосфоран.



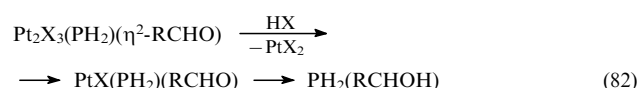
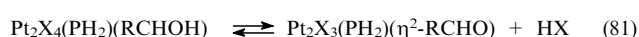
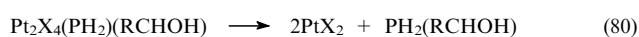
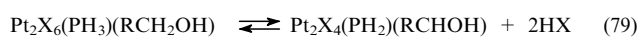
Фосфин, фосфинит, фосфонит и диалкилфосфит ведут себя подобно непредельным соединениям (олефинам, оксиду углерода), для которых характерны реакции внедрения по связи металл—лиганд.^{74,81,82,94,95} Так как по мере замещения атомов H фосфина на функциональную группу устойчивость фосфорана увеличивается,⁴⁸ то реакции окисления фосфинита, фосфонита и диалкилфосфита платиной(IV) идут быстрее, чем окисление фосфина.^{88,89} Движущими силами реакции (78) являются значительный редокс-потенциал Pt(IV)/Pt(II) и высокая энергия связи P—O. Аналогично из фосфина под действием Pt(II) образуются триалкилфосфаты, но реакция идет быстрее, так как галогениды Pt(II) в отличие от галогенидов Pt(IV) относительно легко обмениваются лигандами.⁸⁷

Алкилдиоксалилфосфиноксид, по данным спектроскопии ЯМР ³¹P, получается из триоксалилфосфина.



Триоксалилфосфины с донорными заместителями изомеризуются до оксидов третичных фосфинов в отличие от триоксалилфосфинов с акцепторными заместителями, которые превращаются в фосфиты.⁹

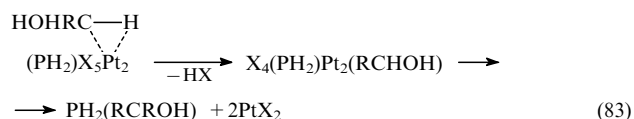
Триоксалилфосфин получают из фосфина и спирта под действием галогенидов Pt(IV) и Pt(II).



В лимитирующей стадии происходит замещение атома H фосфина на оксалильную группу. Последующая замена атомов H первичного и вторичного фосфинов на оксалильную группу проходит аналогично, но быстрее, так как алкилфосфины, в отличие от фосфина, легко координируются с Pt(IV).⁹³ В спектрах ЯМР ³¹P нет химических сдвигов, характерных для первичных (—60) и вторичных (—140 м.д.) фосфинов.⁴⁵

Спирт активируется путем β-элиминирования водорода, формирования бидентатного (по η²-типу) альдегида, связанного с металлом,^{94,95} и образования металлоорганической

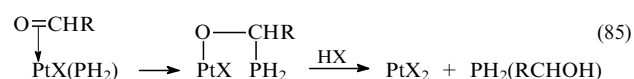
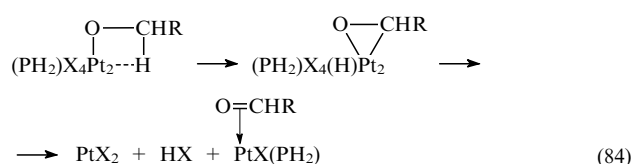
связи Pt—C.^{81,82} Реакции β-элиминирования типичны для соединений переходных металлов.



Отщепление β-атомов водорода происходит под воздействием либо металла, либо нуклеофильных или электрофильных реагентов. Стабилизация переходного состояния за счет возникающей π-связи делает β-положение чрезвычайно реакционноспособным.⁹⁵

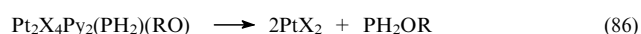
Монооксалилфосфин формируется в результате внедрения PH₃ по связи Pt—C. Платина(II) ведет себя подобно платине(IV), но все стадии с участием Pt(II) идут быстрее.^{88,89}

Оксалилирование фосфина протекает путем окисления спирта платиной(IV) до альдегида и последующего присоединения фосфина к карбонильному соединению.



Исследования показали, что реакция (84) без PH₃ идет очень медленно,^{85,86} а реакция (85) в присутствии Pt(IV) и Pt(II) проходит лишь при использовании концентрированного фосфина.⁹

Реакции (66)–(68) осуществляются не только в спиртовых, но и спиртово-пиридиновых растворах Na₂PtCl₆. Пиридиновые комплексы Pt(IV) и (II) активируют PH₃ и ROH путем депротонирования.



Фосфинит формируется в результате внутрисферного сдвигания лигандов (фосфида и алкоксида), реакции способствует пиридин, являющийся сильным π-акцептором.⁵⁴

Для квантовохимического исследования механизма взаимодействия фосфина со спиртом методом ППДП рассчитаны энергии связей (полные, ковалентные и ионные) между всеми атомами комплексов платины(IV) и (II), содержащими различное число молекул (H₂O, ROH, NH₃, Py, PH₃) и ионов (PH₂⁺, RO[–], HO[–], X[–]).⁹⁰ Вычисление полной, ковалентной и ионной энергий связей проводили по методу, описанному в работе⁷⁸. Фосфин, спирт и вода в координационной сфере Pt(IV), и особенно Pt(II), заметно активируются путем увеличения ионного характера связей P—H и O—H, повышающих реакционную способность молекул в полярных средах.⁸⁰ Энергия связи между алкоксид-ионом и фосфином усиливается при переходе от Pt(IV) к Pt(II).⁹⁰ Платина(II) активирует процесс диссоциации P—H посредством формирования простой связи Pt—H. Депротонирование спирта активирует галогенид-ионы, способствуя образованию связи X—H.⁹⁰

Механизм восстановления Pt(IV) до Pt(II) фосфином, включающий стадию внедрения PH₃ по связи Pt—OR, имеет место лишь в спиртовых средах, способствующих образованию анионных комплексов, отличающихся высокой энергией связи между атомом P фосфина и атомом O алкоксид-иона. Механизм окисления фосфина Pt(IV) и Pt(II), содержащий стадию сочетания фосфид- и алкоксид-ионов, реализуется только в спиртово-пиридиновых системах, в которых доминируют катионные комплексы, выделяю-

щиеся заметной энергией связи между атомами Р и О фосфид- и алкоксид-ионов.⁹⁰

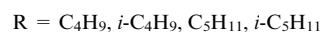
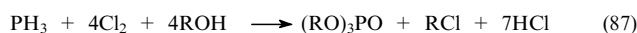
Для выяснения механизма катализа комплексами Pt(II) реакций восстановления Pt(IV) фосфином (66)–(68) использован квантовохимический метод возмущений молекулярных орбиталей (ВМО). Методом ВМО, впервые примененным для оценки реакционной способности лигандов в работах^{75–77}, рассчитывалась энергия связи между атомами, находящимися на расстоянии больше суммы ковалентных радиусов. Она оказалась значительно меньше энергии химических связей.^{96–98} Путем сопоставления энергий между химически не связанными атомами промежуточного комплекса удалось найти вероятное строение циклического многоцентрового переходного состояния.⁹⁶ Чем больше энергия связи между химически не связанными атомами (чем отрицательнее энергия стабилизации), тем больше вероятность формирования химической связи между ними в переходном состоянии.^{97,98}

Методом ВМО рассчитаны энергии стабилизации для реакций, в которых координированный фосфин является акцептором, а спирт (или алкоксид-ион) — донором, и для реакций, где фосфин — донор, а спирт (алкоксид- или хлор-анион) — акцептор электронов.⁶⁷ При координации с Pt(IV) фосфин активируется. Возрастает отрицательный заряд на атоме О и положительный на атоме Р. Фосфин в результате координации приобретает акцепторные, а спирт усиливает донорные свойства. Энергия стабилизации в случае, когда PH_3 — акцептор, а спирт — донор, более отрицательна, чем когда указанные лиганды действуют в противоположном направлении. Она становится отрицательнее при замене ROH на RO^- , а Cl^- — на ионы Br^- и I^- .⁶⁷

Методом ВМО вычислены энергии стабилизации для реакций фосфина, координированного на Pt(II), со спиртом, связанным с Pt(IV), и фосфина, связанного с Pt(IV), со спиртом, координированным на Pt(II). Оказалось, что энергии возмущений для внутрисферных реакций значительно выше, чем для внешнесферных. Отсюда следует, что реакция между фосфином и спиртом происходит в координационной сфере Pt(IV), а Pt(II) катализирует реакцию образования галогенидоалкоксифосфиновых комплексов Pt(IV) посредством ускорения процессов обмена лигандами.⁸⁷

VII. Окислительное Р–О-сочетание фосфина со спиртами в присутствии хлора

Реакции фосфина с галогенами в водных средах и газовой фазе исследованы довольно подробно.^{99–102} В работе⁴⁹ обнаружено, что при хлорировании PH_3 в спирте при 50–70°C быстро и с высоким выходом образуется триалкилфосфат.



При низкой температуре (8–25°C) реакция (87) протекает в присутствии пиридина.⁴⁹

Развитие реакции по разветвленно-цепному механизму подавляли, применяя разбавленные газовые смеси PH_3 – Ag и Cl_2 – Ag , предварительно разделяя их со спиртом. Фосфин и хлор поступали в реактор противотоком, поэтому на входе в реактор была высокая концентрация PH_3 и низкая Cl_2 , а на выходе, наоборот, — высокая Cl_2 и низкая PH_3 . Скорость подачи Cl_2 и PH_3 регулировали по потенциалу хлорного электрода Cl_2/Cl^- .¹⁰³ Для этого реактор был снабжен потенциометрическим устройством, состоящим из платинового и каломельного полуэлементов. Последний содержал лишь Hg , Hg_2Cl_2 и шпиф в качестве электролитического ключа. Такой каломельный электрод без традиционного

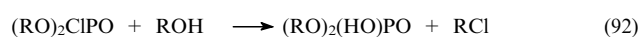
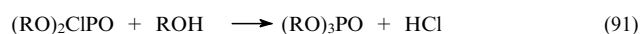
агар-агарового мостика не разрушался при высоких температурах и не влиял на состав жидкой фазы.

Введение PH_3 в спиртовой раствор Cl_2 сопровождается резким смещением потенциала в катодную сторону до значения, зависящего от соотношения Cl_2/PH_3 в газовой смеси. При снижении скорости подачи PH_3 или увеличении скорости подачи Cl_2 потенциал синхронно сдвигался в анодную сторону, а при повышении скорости подачи PH_3 или уменьшении скорости подачи Cl_2 — в катодном направлении. Поэтому потенциометрический метод позволял непрерывно в ходе опыта следить за соотношением PH_3/Cl_2 в жидкой фазе и реакционной способностью системы.⁴⁶

Выход алкилфосфатов при употреблении разных спиртов оставался высоким до глубоких степеней превращения спирта. Хлор преимущественно реагировал с фосфином, практически не реагируя со спиртом, так как константа скорости хлорирования спирта относительно мала.¹⁰³

Механизм реакции (87) изучали методом ЯМР ^{31}P -спектроскопии.⁴⁵ В избытке спирта образовывался лишь триалкилфосфат с химическим сдвигом –2 м.д. При недостатке спирта кроме высокого пика $(\text{RO})_3\text{PO}$ (–2 м.д.) появлялись небольшие пики производных пентакоординированного фосфора PCl_5 , Cl_3PO , $(\text{RO})_2\text{ClPO}$, $(\text{RO})_4\text{PCl}$, $(\text{RO})_3\text{PCl}_2$ (–40, 5, 4, –8, –27 м.д. соответственно). Производные трехкоординированного фосфора PCl_3 , $(\text{RO})_2\text{PCl}$, $(\text{RO})_3\text{P}$ (219, 170 и 140 м.д.) и пентаалкоксифосфора $(\text{RO})_5\text{P}$ (–80 м.д.) не обнаружены.

Отсюда следует, что реакция (87) идет с быстрым образованием и последующими превращениями пентахлорида фосфора.



Важнейшей особенностью реакций PCl_5 со спиртами, как и с другими гидроксилсодержащими соединениями, является предварительное образование хлорокиси фосфора [реакция (89)]. Скорость последующего алкоголиза Cl_3PO возрастает с повышением pH среды.⁴⁸ Такая последовательность реакции PCl_5 с ROH и H_2O обусловлена образованием прочной фосфорильной группы $\text{P}=\text{O}$.⁴⁸ Реакции фосфорилхлоридов с H_2O и ROH протекают как ступенчатое элиминирование HCl [реакции (90), (91)]¹⁰⁴ и значительно ускоряются в присутствии агентов, связывающих HCl (избыток ROH , Py).⁴⁸ При недостатке спирта доминирует реакция (92), ведущая к образованию диалкилфосфатов.¹⁰⁴

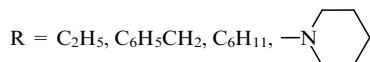
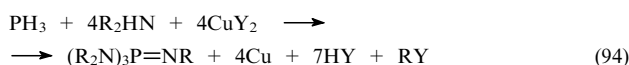
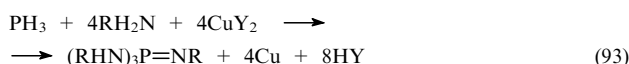
Реакция (87), благодаря очень высокой скорости и селективности, может быть использована для утилизации даже следовых количеств PH_3 и Cl_2 .

VIII. Окислительное Р–N-сочетание фосфина с первичными и вторичными аминами

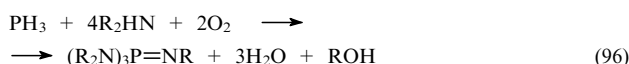
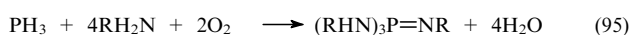
Известно, что Р–N-сочетание первичных и вторичных фосфинов с первичными и вторичными аминами протекает в жестких условиях (лишь в присутствии формальдегида) с образованием продуктов аминотетирования.⁹ Согласно открытой авторами⁵³ реакции окислительного Р–N-сочетания фосфина с первичными и вторичными аминами, получают триамидофосфаалкилы.

Раствор CuY_2 в первичном или вторичном амине при 15–30°C быстро поглощает даже следовые количества PH_3 из газовой смеси PH_3 – Ag .⁵³ При протекании реакции в аргоне фосфин селективно превращается в триамидофос-

фазоалкил, а ионы меди(II) восстанавливаются до ионов меди(0).



Образующаяся в соответствии с реакциями (93) и (94) медь(0) практически мгновенно окисляется воздухом. В присутствии O_2 протекают реакции:



Скорость реакций (93), (94) существенно зависит от температуры, концентрации реагентов (CuY_2 , RH_2N , R_2HN , PH_3) и продуктов реакций [H_2O , CuX , $(\text{RHN})_3\text{P=NR}$, $(\text{R}_2\text{N})_3\text{P=NR}$]. Влияние концентрации перечисленных веществ на скорость реакции описывается уравнением

$$W = k[\text{Cu(II)}]^{0.5}[\text{Cu(I)}]^{0.5}[\text{PH}_3]^{0.5}[\text{RHN}]^{0.5} \quad (97)$$

где k — константа скорости, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Хорошим растворителем для реакций (93)–(96) является пиридин, в котором они идут на два порядка быстрее.⁵³

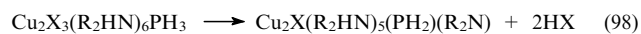
Дробные порядки по реагентам, низкие значения энергии активации ($E^\ddagger = 34 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) и энтропии активации ($\Delta S^\ddagger = -160 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$), отрицательное влияние H_2O указывают на координационный механизм лимитирующей стадии. Образуются лишь продукты взаимодействия PH_3 с компонентами, входящими в состав координационной сферы меди(II).

Состав комплексов меди(II) в аминах изучался методами УФ- и ИК-спектроскопии.⁸⁰ В электронном спектре растворов CuY_2 ($\text{Y} = \text{Cl}$, Br , OAc , RCO_2 и др.) в $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ имеется полоса поглощения 670 нм, указывающая на идентичность их структур независимо от природы лигандов. По данным ИК-спектров Cu(OAc)_2 вызывает смещение полосы поглощения N—H от 1600 до 1550 см^{-1} и появление в валентной области колебаний нового набора полос при 3210, 3290, 3320 и 3360 см^{-1} . Понижение частот валентного колебания карбоксилат-иона от 1405 до 1570 см^{-1} свидетельствует об уменьшении порядка связи Cu—O за счет образования мостиков в димерном комплексе Cu(II) . В ИК-спектрах комплексов возникает дополнительная полоса поглощения 660 см^{-1} , обусловленная формированием амидной связи при присоединении бензиламина к иону меди(II).

Природу промежуточных фосфорорганических соединений исследовали методом ЯМР ^{31}P -спектроскопии.⁴⁵ В спектрах растворов Cu(OAc)_2 и CuCl_2 в $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ после восстановления Cu(II) фосфином до Cu(I) , регенерации Cu(I) воздухом и осаждения ионов меди KI имеются только полосы при 30 и 20 м.д., характерные для триамидофосфатов. Продукты неполного замещения атомов водорода фосфина амидными группами — амидофосфинит и амидофосфонит — не накапливаются. В ИК-спектре продукта, полученного в $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$, обнаружены характерные узкие полосы в интервалах 1000–1100 (P—N); 1600, 1490, 1450 (C—N в C_6H_5); 3215, 3245, 3230 (N—H); 695, 740 (N—C) см^{-1} . О накоплении HCl судили по полосе 2500–2700 см^{-1} , а H_2O — по сильной широкой полосе 3400, 1640 (O—H) см^{-1} . Хлористый водород появляется в результате реакций (93) и (94), а вода образуется во время регенерации отработанного раствора Cu(II) кислородом. По данным

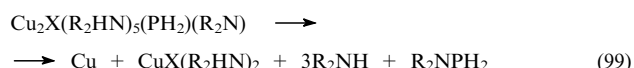
ИК-спектров амины практически не окисляются хлоридами и ацетатами меди(II). Хлорирование аминов хлоридами меди(II) также не происходит.⁵³

В растворах первичных и вторичных аминов реакция восстановления меди(II) фосфином включает стадию депротонирования субстратов.



Аммиак, амины и фосфин, являющиеся очень слабыми NH- и PH- кислотами ($\text{p}K_a \approx 31\text{--}35$), активируются сильными основаниями в безводных растворителях⁷⁹ и комплексами металлов.⁷⁴ Причем, для активации аминов нужны высоковалентные катионы металлов Ti(IV) , Pt(IV) , Au(III) , Rh(III) , Ir(III) ,⁷⁴ а для фосфинов — низковалентные катионы металлов Cu(I) , Ag(I) , Au(I) , Hg(II) , Pd(II) .⁶³ Склонность аминов к реакциям, при которых образуются амидные и фосфидные лиганды, под действием комплексов металлов усиливается с увеличением основности при переходе от аммиака к первичным и вторичным аминам⁵⁴ и от фосфина к первичным и вторичным фосфинам. Под влиянием комплексов металлов константы кислотной диссоциации PH- и NH- кислот увеличиваются на несколько порядков.⁷⁴

Кислотные свойства координированных аминов и, видимо, фосфинов возрастают на несколько порядков при увеличении их числа во внутренней сфере или при введении в нее пиридина.⁵⁴ Поэтому пиридин оказался удобным растворителем для реакции окислительного P—N -сочетания аминов с фосфином.⁵³ Ступенчатые константы образования аминов меди(II) и (I) не зависят от природы аминов, но на два порядка выше значений для констант пиридинатов меди(II) и (I), поэтому купри- и купро-ионы содержат амин в широком диапазоне отношений амин/пиридин. Об этом свидетельствуют и потенциометрические данные. Добавка аминов в пиридиновый раствор CuX_2 смещает потенциал пары Cu(II)/Cu(I) в катодную сторону. Амин не тормозит, а пиридин ускоряет реакции (93) и (94), так как стимулирует амидо- и фосфидо-реакции. Фосфидамидные комплексы меди(II) подвергаются редокс-распаду с выделением амидофосфинита.



Реакция (99) восстановительного сдвигания фосфидного и амидного лигандов согласуется с известной склонностью связи P—N фосфорорганических соединений к диссоциации под воздействием комплексов металлов с образованием продуктов окислительного присоединения.⁷¹ Механизм восстановительного P—N -сочетания фосфида с амидом исследовала методом ППДП.⁷⁸

Конфигурации молекулярных орбиталей PH_3 и NH_3 имеют вид: PH_3 ($a_1^2 e^4 2a_1^2 2e^0 3a_1^0$), NH_3 ($a_1^2 e^4 2a_1^2 3a_1^0 2e^0$).^{98, 105} В отличие от NH_3 $2e$ -орбиталь PH_3 имеет более низкую энергию, чем $3a_1$, что указывает на включение $3d$ -орбиталей фосфора в базисный набор, так как $2e$ -МО носит в основном $3d$ -характер. По данным работы⁹⁸ инверсия в аминах протекает легко, в отличие от фосфинов, барьеры для NH_3 и PH_3 составляют соответственно 5.2 и 37.2 $\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. В ряду NH_3 , PH_3 , AsH_3 и SbH_3 потенциал ионизации молекул меняется очень мало,⁹⁸ несмотря на то, что энергия атомных орбиталей гетероатомов монотонно возрастает. В указанном ряду гидридов смешивание s - и p -орбиталей гетероатомов уменьшается, что приводит к увеличению разности энергий $2a_1 \rightarrow 3a_1$, стабилизации пирамидальной формы, сужению валентного угла [NH_3 (108°), PH_3 (93°)], снижению основности [NH_3 ($\text{p}K_a = 9.2$), PH_3 ($\text{p}K_a = -14$)], увеличению полной энергии связи и положительного заряда на гетероатоме. Поэтому PH_3 отличается от NH_3 значительно более низкой реакционной способностью.⁶³

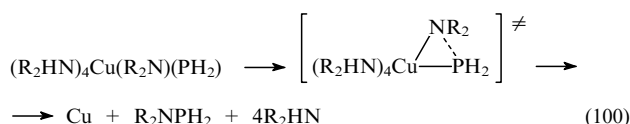
В координационной сфере малополярная молекула PH_3 активируется и становится полярной. Если в свободной молекуле PH_3 на атомах Р и Н эффективный заряд был равен нулю, то после координации на этих атомах возникает заряд, зависящий от состава и общего заряда комплекса. В анионных комплексах заряд на атоме Р положительный, а в катионных — отрицательный. У координированной молекулы PH_3 возрастает ионный характер связи Р—Н.

Молекула амина при комплексообразовании активируется значительно сильнее, чем PH_3 . В результате координации существенно возрастает ионный характер связи N—H, на атоме N увеличивается отрицательный, а на атоме Н — положительный заряд, изменяющийся в зависимости от состава и суммарного заряда комплекса.

Характер активации PH_3 сильнее зависит от состава и заряда комплексов, чем аминов. Судя по эффективному заряду на атоме Р, в катионных комплексах фосфин приобретает нуклеофильную, а в анионных — электрофильную реакционную способность. Амины, исходя из зарядов на атоме N, проявляют нуклеофильную реакционную способность как в положительно, так и в отрицательно заряженных комплексах. Так как связь N—H более полярна, чем связь Р—Н, то в координационной сфере меди(II) более реально образование амид-ионов, нежели фосфид-ионов.

Энергия связей Cu—Р и Cu—N резко возрастает при переходе от фосфиновых и аминных к фосфидным и амидным комплексам. В результате депротонизации субстратов усиливается ионный характер связей металл—лиганд, особенно связи Cu—Р.

Так как в аминных средах превалируют катионные комплексы меди(II), в которых фосфин не формирует связей с лигандами, то в реакциях доминирует механизм, включающий образование фосфид- и амид-ионов и их восстановительное сочетание с выделением амидофосфината. В лимитирующей стадии формируется трехцентровое переходное состояние, характеризующееся низкой энергией и отрицательной энтропией активации.



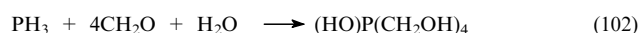
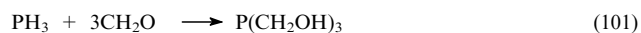
Аналогично, амидофосфинит окисляется ионами меди(II) до диамидофосфинита, а последний — до триамидофосфинита, но реакция проходит быстрее, так как амидофосфинит и диамидофосфинит характеризуются значительно большей кислотностью ($\text{p}K_a \approx 15$), чем фосфин ($\text{p}K_a = -14$).⁴⁸

Большую помощь в активации субстратов оказывают лиганды, непосредственно не участвующие в редокс-распаде промежуточного комплекса. По данным ППДП эти лиганды формируют достаточно прочные связи с Н-атомами PH_3 , R_2HN , RH_2N , оказывая нуклеофильное содействие амидо- и фосфидо-реакциям, которые ведут к возникновению амид- и фосфид-ионов в координационной сфере. Особенно сильные связи между атомами водорода фосфина и амина образуются в катионных комплексах.

Движущими силами реакций (93)–(96), в которых происходит окислительное аминирование и окислительное иминирование фосфина, являются различия в энергиях связей Р—N и Р=N, а также высокий редокс-потенциал Cu(II)/Cu(0), возрастающий при добавлении пиридина.⁵⁴ Триамидофосфиты в отличие от триалкилфосфитов легко окисляются кислородом и серой. Они формируют устойчивые псевдофосфониевые соли, поскольку энергия связи Р=N значительно ниже энергии связи Р=О.⁴⁸ Состояние связи Р=N зависит от электроотрицательности заместителей при азоте и фосфоре. Кратность связи Р=N возрастает с увеличением электроотрицательности заместителей при фосфоре и снижением электроотрицательности заместителей при азоте.^{50, 51}

IX. Р—С-Сочетание фосфина с альдегидами

Реакции Р—С-сочетания фосфина с карбонильными соединениями приводят к функционально-замещенным фосфинам.^{9, 106, 107} Авторами работ^{108–110} показано, что при пропускании концентрированного фосфина через водный раствор альдегидов этилендиаминовых комплексов никеля(II) с высокой селективностью и большой скоростью ($E^\ddagger = 10 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -150 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) протекают реакции оксиметилирования фосфина.



В растворе NiCl_2 основным продуктом является триоксиметилфосфин [реакция (101)], а в присутствии ацидоаминов никеля — гидрокситетра(оксиметил)фосфин (102). В оптимальном режиме $(\text{HO})\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ и $\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ получают с примерно 100%-ным выходом. Продукты реакции выделяли путем отгонки непрореагировавшего CH_2O и анализировали методами ЯМР ^{31}P , ^{13}C , ^1H и ИК-спектроскопии.

В присутствии NiCl_2 скорость реакции (101) характеризуется формулой

$$W = k[\text{CH}_2\text{O}]^{0.5} [\text{NiCl}_2]^{0.5} [\text{PH}_3]^{0.5} [\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3]^{0.5} \quad (103)$$

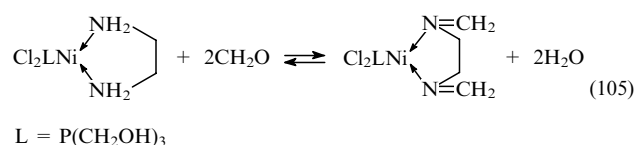
Добавка первичных и вторичных аминов в водно-формальдегидный раствор NiCl_2 приводит к существенному возрастанию скорости реакции (102), а добавка третичных аминов ингибирует эту реакцию.

Для исследования влияния природы и концентрации амина на скорость реакции (102) использовали первичные (NH_2CH_3 , $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$), вторичные [$\text{NH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$], третичные [$\text{N}(\text{CH}_3)_3$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$] моноамины, а также диамин $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$. Промежуточные триоксиметилфосфиновые, альдегидные, аминные и смешанные амидоальдегидные комплексы никеля(II) исследовали методами ЯМР ^{31}P и УФ-спектроскопии.

Наиболее высокую каталитическую активность показали этилендиаминовые (En) комплексы Ni(II). Каталитические свойства этой системы характеризуются формулой

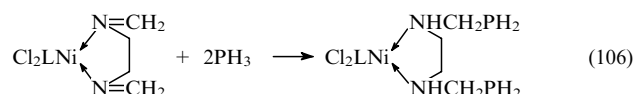
$$W = k[\text{CH}_2\text{O}]^{0.5} [\text{NiCl}_2]^{0.5} [\text{PH}_3]^{1.5} [\text{En}]^{0.5} [\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3]^{0.5} \quad (104)$$

Проведенные исследования позволили предложить следующий механизм каталитического действия этилендиаминовых комплексов никеля(II) в реакции (102):

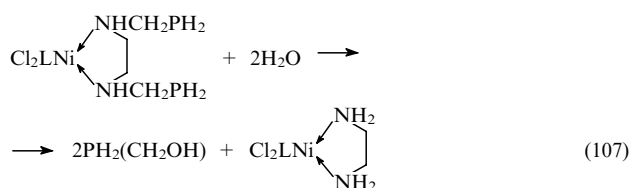


Внешнесферная реакция конденсации (105) координированного этилендиамина с CH_2O приводит к формированию этилендиаминовых комплексов Ni(II).⁷¹

Фосфин реагирует с этилендиаминовыми комплексами также по внешнесферному механизму.



Образующийся в соответствии с реакцией (106) этилендиаминметилфосфин далее разлагается с выделением исходного этилендиаминового комплекса Ni(II) и промежуточного продукта реакции — монооксиметилфосфина.



Гидролиз этилендиаминотилфосфина по связи С—N происходит лишь при наличии одной метильной группы. С увеличением числа этих групп возрастает сопротивление гидролизу аминоктилфосфинов по связи С—N.⁹ Согласно стадиям (105)–(107) происходит последовательное замещение атомов водорода PH₃ на метилол, второй и третий атомы водорода замещаются быстрее, так как моно- и диоксиметилфосфины характеризуются значительно более высокой реакционной способностью, чем PH₃.

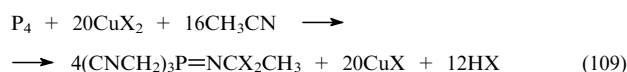
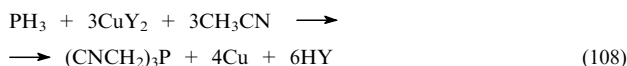
Третичные амины дезактивируют комплексы Ni(II), так как не имеют подвижного атома водорода и не образуют имины при взаимодействии с CH₂O.

Таким образом, механизм Р—С-сочетания фосфина с формальдегидом принципиально отличается от механизма Р—О- и Р—N-сочетания фосфина со спиртами и аминами. Если окислительное Р—О- и Р—N-сочетание протекает по внутрисферному механизму, то Р—С-сочетание — по внешнесферному. Каталитический цикл включает три ключевые стадии. На первой стадии происходит образование этилендиаминовых комплексов Ni(II) из этилендиаминовых комплексов и формальдегида, а на второй — этилендиаминотилфосфиновых комплексов никеля(II) из этилендиаминовых комплексов Ni(II) и PH₃. На заключительной стадии имеет место гидролиз этилендиаминотилфосфиновых комплексов Ni(II) по связи N—C с выделением монооксиметилфосфина и регенерацией исходного этилендиаминового комплекса Ni(II).

Весьма пригодным источником фосфина для реакции (102) является отходящий газ гипофосфитных заводов, содержащий 70% PH₃ и 30% H₂. Продукт реакции — гидрокситетра(оксиметил)фосфин — используется в качестве мономера для синтеза фосфорорганических огнестойких и термостабильных полимеров. Реакция идет в водных средах, продукт реакции представляет собой твердое вещество и легко отделяется от реакционной смеси после отгонки H₂O.

Х. Окислительное Р—С-сочетание фосфина и тетрафосфора с нитрилами

Карбоксилаты и галогениды меди(II) показали высокую каталитическую активность в реакции окислительного Р—С-сочетания фосфина и тетрафосфора с ацетонитрилом.^{49, 63}



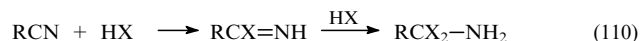
Образующиеся в результате реакций (108), (109) Cu(0) и Cu(I) окисляются кислородом. Так как ацетонитрил лучше координируется с Cu(I), чем с Cu(II), то редокс-потенциал медной пары в CH₃CN значительно выше, чем в Ру.⁵⁴ Поэтому в CH₃CN возрастает скорость стадии восстановления Cu(II) → Cu(I), но замедляется стадия окисления Cu(I) → Cu(II).

Характер продуктов реакции фосфина и тетрафосфора с нитрилом зависит от природы лиганда. Карбоксилатные лиганды способствуют образованию трицианметилфос-

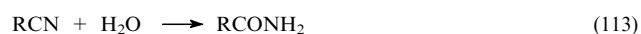
фина, а галогенидные — трицианметилфосфазоалкила. В ЯМР ³¹P-спектрах в первом случае присутствуют лишь пики в области –6 м.д., характерные для фосфинов, а во втором — пики в интервалах –6 и 14 м.д., типичные для фосфинов и фосфазосоединений.⁴⁵

Нитрилы, как известно, эффективно активируются комплексами переходных¹¹¹ и непереходных¹¹² металлов. Комплексы высоковалентных металлов Ta(V), Nb(V), W(VI), U(IV), Sn(IV) вызывают электрофильную, а металлы Pd, Pt, Rh, Cu, Ag, Au⁷⁴ — нуклеофильную реакционную способность группы С≡N. Комплексы низковалентных металлов катализируют диссоциацию связей С—C_α и C_α—Н нитрилов.⁷⁴ Образующиеся под действием низковалентных комплексов α-цианкарбанионы (CH₂CN[–]) характеризуются высокой реакционной способностью и быстро реагируют с координированным электрофилом.⁷¹ В случае отсутствия атомов водорода в α-положении и координированных электрофилов низковалентные комплексы металлов катализируют окислительное присоединение нитрилов (C₆H₅CN) к фосфину с разрывом связи С—C_α.⁷⁴

В присутствии ионов высоковалентных непереходных металлов нитрилы взаимодействуют с галогеноводородом и превращаются в имины и амины.



В ИК-спектрах продуктов взаимодействия нитрила с HX при 25°C отсутствуют полосы валентных колебаний связи С≡N нитрила, но наблюдаются полосы поглощения связей С—Cl, С=N и N—H.¹¹² под воздействием высоковалентных ионов металлов нитрилы при 70–90°C формируют с карбоновыми кислотами первичные и вторичные амиды.¹¹² Ионы Cu(I) эффективно стимулируют гидратацию нитрилов.¹¹³



В присутствии низковалентных переходных металлов реакции (111) и (112) идут медленно даже при высокой температуре (110–180°C).¹¹²

Приведенные свойства координированных нитрилов дают основание считать, что карбоксилаты Cu(I) и Cu(II) стимулируют диссоциацию связей C_α—Н и окислительное цианалкилирование фосфина, а галогениды Cu(I) и Cu(II) способствуют диссоциации связей C_α—Н, окислительному цианалкилированию фосфина и окислительному иминированию трицианалкилфосфина.

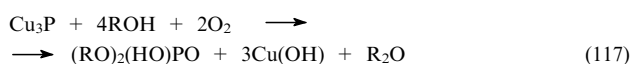
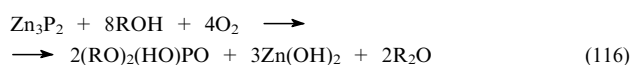
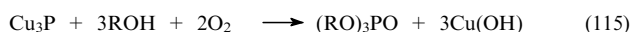
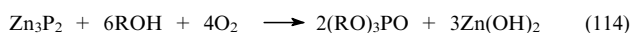
Новые методы получения фосфинов и фосфазосоединений проще методов, основанных на реакциях металлизированных алкилов с галогенфосфинами или фосфидов щелочных металлов с галогеналкилами.^{1–6}

ХI. Окислительное Р—О-сочетание фосфидов цинка и меди со спиртами

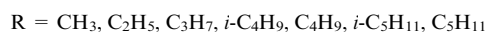
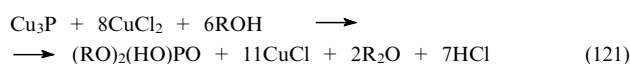
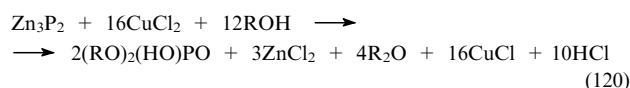
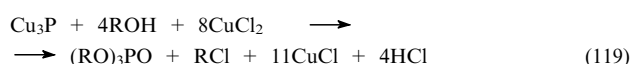
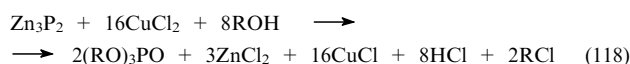
В фосфорорганическом синтезе фосфиды d-металлов не применяются вследствие их низкой реакционной способности.¹¹⁴ Лишь фосфиды щелочных и щелочноземельных металлов, благодаря их относительно высокой активности, используются в химии фосфорорганических соединений.⁹ Учитывая, что на предприятиях фосфорной промышленности образуется значительное количество отходов, содержащих фосфиды переходных металлов (феррофосфор, фосфиды меди и цинка, шлаки), исследования в области органической химии фосфидов представляют практический интерес.

В работах^{115–122} было впервые установлено, что фосфиды цинка и меди можно использовать для получения триалкил- и диалкилфосфатов. В спиртовом растворе хло-

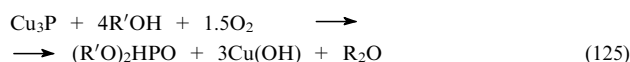
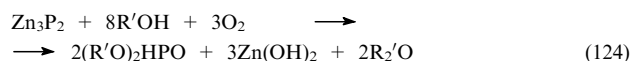
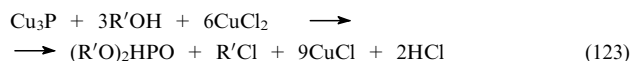
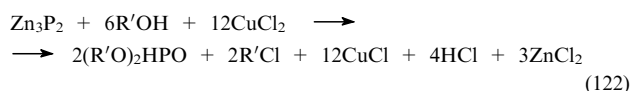
рида меди(II) Zn_3P_2 и Cu_3P легко окисляются кислородом до $(RO)_3PO$ и $(RO)_2(HO)PO$.



В отсутствие O_2 (в Ar) в спиртовом растворе $CuCl_2$ фосфиды цинка и меди быстро разлагаются с образованием $(RO)_3PO$ и $(RO)_2(HO)PO$.



Из гликолей, например из бутандиола, образуются циклические фосфаты. При использовании вторичного спирта ($i-C_3H_7OH$) получаются диалкилфосфиты.



Ионы $Cu(I)$, образующиеся в результате реакций (118)–(123), окисляются кислородом.

Алкилгалогениды, получение которых описано в реакциях (118), (119), (122) и (123), подвергаются гидролизу [реакция (53)] во время регенерации $Cu(II)$, спирт не окисляется кислородом. После регенерации раствор можно использовать повторно для разложения Zn_3P_2 и Cu_3P . Три-, диалкилфосфаты и диалкилфосфонаты экстрагируются гептаном и разделяются вакуумной перегонкой.

Реакции (114)–(121) протекают в топахимическом режиме. Кинетические и конверсионные кривые имеют типичную для топахимических реакций форму и проходят через острый максимум при малых степенях превращения $\alpha = 0.1 \div 0.3$.⁶⁰ Удельную скорость ($W_{уд}$, моль $\cdot$ м⁻² $\cdot$ с⁻¹) топахимической реакции в кинетической области определяли по формуле (33). Скорость реакции рассчитывали, определяя расход O_2 , $Cu(II)$ и накопление $P(RO)_3$, $(RO)_2(HO)PO$, $Cu(I)$, $(R'O)_2HPO$, RCl .

В процессе поиска оптимальных условий и исследования механизма окислительного P–O-сочетания фосфидов со спиртами прослежено влияние на этот процесс концентраций ROH , $CuCl_2$, $CuCl$, O_2 , HCl , $LiCl$, H_2O , CH_3CN ,

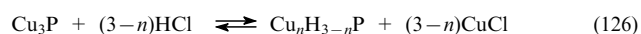
$C_6H_5CH_2NH_2$, $C_2H_5NH_2$. По данным атомно-адсорбционной спектроскопии и лазерного микроанализа образцы Zn_3P_2 и Cu_3P содержали меньше 1% примесей. Средний размер частиц Zn_3P_2 и Cu_3P и поверхности, измеренные счетчиком Коултера, составляли 13–47 мкм и 90–850 см²/г соответственно.

Скорость топахимических реакций при варьировании концентрации HCl и H_2O проходит через максимум при очень малых концентрациях добавок. Амины ингибируют, а $LiCl$ слабо влияет на топахимический процесс. При увеличении концентрации $Cu(II)$, ROH , O_2 и температуры скорость реакции возрастает.^{115–122}

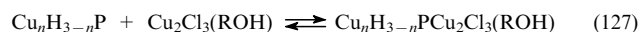
Состояние комплексов $Cu(II)$ в ходе опытов исследовали методами магнитной восприимчивости (МВ), УФ- и ЭПР-спектроскопии. По данным МВ и спектроскопии ЭПР, в спиртовых растворах хлориды меди находятся преимущественно в мономерном состоянии. Из УФ-спектров следует, что вода легко вытесняет спирты из координационной сферы $Cu(II)$. Спиртсодержащие комплексы $Cu(II)$ существуют лишь при соотношении $H_2O/Cu(II) < 20$. В спирте константы устойчивости хлоридов $Cu(II)$ выше, чем в воде. Хлорспиртовые комплексы превалируют уже при соотношении $Cl^-/Cu(II) \sim 2$.⁴⁷

В спектрах ЯМР ³¹P имеются интенсивная полоса, отвечающая $(RO)_3PO$ (–1 м.д.) и слабая — $(RO)_2(HO)PO$ (–0.5 м.д.). При анализе спектров использовались данные работы⁴⁵.

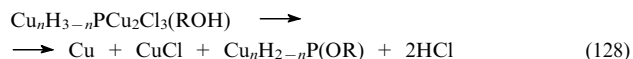
Приведенные выше результаты, полученные физико-химическими методами, позволяют предложить следующий механизм окислительного P–O-сочетания спиртов с фосфидами металлов. Процесс начинается стадией активации поверхности фосфида металла кислотой



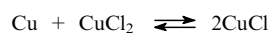
(однако полного замещения атомов металла атомами водорода не происходит и фосфин не выделяется). Далее водородофосфид металла адсорбирует гетеровалентный купри-купрохлоридный димер, присутствующий, по данным УФ-спектроскопии,⁴⁷ в спиртовых растворах $CuCl_2 - CuCl$.



Двухэлектронный редокс-распад поверхностного комплекса, образующегося в соответствии со стадией (127), приводит к выделению поверхностного фосфинита и металлической меди.



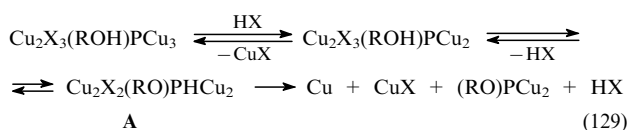
Медь в присутствии $CuCl_2$ быстро растворяется.



$$K_p = 8 \cdot 10^6.$$

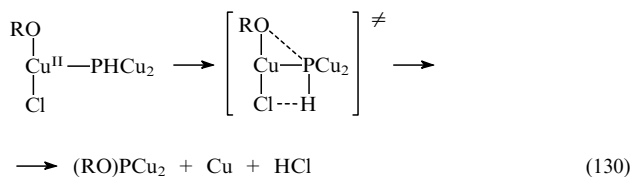
Таким образом, процесс окислительного P–O-сочетания фосфида металла со спиртом включает три основные стадии: кислотный гидролиз фосфида металла до водородофосфида металла, восстановление хлорспиртовых комплексов меди(II) до меди(I) водородофосфидом металла и регенерацию ионов меди(II) кислородом. Кислотно-основная стадия (126) ускоряется при увеличении кислотности среды и спиртов. Окислительно-восстановительная стадия (128) замедляется при повышении кислотности среды, препятствующей формированию алкокси-лигандов. При вытеснении ROH из координационной сферы меди(II) посредством добавок HCl , $LiCl$, H_2O наблюдается снижение выхода органических фосфатов от 100 до 20%.^{115–122}

Окислительно-восстановительный распад (128) осуществляется следующим образом:



Дальнейшие стадии окисления $(\text{RO})\text{PCu}_2$ до $(\text{RO})_2\text{PCu}$, $(\text{RO})_3\text{P}$ и $(\text{RO})_3\text{PO}$ идут быстро.

Окислительно-восстановительный распад (А) проходит с образованием и дальнейшим превращением циклического переходного состояния.



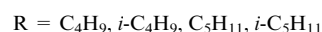
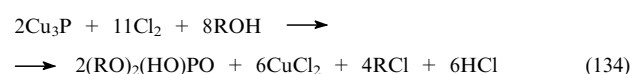
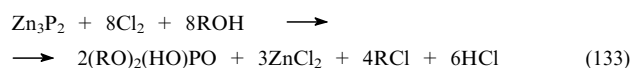
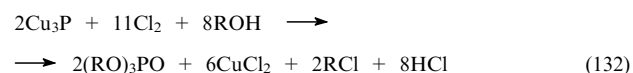
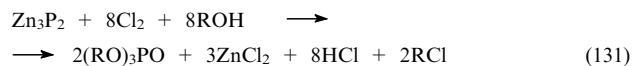
О координационном механизме реакции (130) свидетельствуют низкие значения энергии активации ($E^\ddagger = 50-70$ кДж·моль⁻¹) и энтропии активации, ($\Delta S^\ddagger = -60 \div -130$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹), а также отмеченный выше характер зависимости скорости реакции от концентрации ROH , HCl , H_2O , R_2HN .

Координационный механизм реакции (130) исследован методом ППДП.¹²⁰ При расчете использовалась молекулярная модель адсорбции.⁶⁴ С этой целью были проведены расчеты для поверхностных кластерных комплексов, отличающихся числом атомов Н и Си в водородофосфиде меди и количеством молекул (H_2O , ROH) и ионов (RO^- , HO^- , Cl^-) в координационной сфере $\text{Cu}(\text{II})$. Поверхностные комплексы, выбранные для исследования, моделируют влияние числа галогенид-, алкоксид- и гидроксид-ионов, молекул воды и спирта, степени замещения атомов меди на атомы водорода в фосфиде меди на характер связи между атомами кластера.¹²⁰

В результате квантовохимического исследования установлено, что адсорбция хлороаквоспиртовых комплексов меди(II) на водородофосфиде сопровождается образованием связей не только между ионом $\text{Cu}(\text{II})$ и атомом Р, но и между атомами хлора и меди (фосфида), фосфора и спирта, фосфора и воды, фосфора и хлора, стимулирующих окисление атома Р и восстановление $\text{Cu}(\text{II})$.¹²⁰ Алкоксид-ион формирует более прочные связи с атомом Р, чем ROH , H_2 и X -ион. Отсюда следует, что продукты окислительного Р—О-сочетания получаются в результате прямой реакции RO^- с атомом Р. Прочность связи фосфора с алкокси-ионом в адсорбционном комплексе растет при замене атомов металла на атомы водорода. Чем больше атомов Н в водородофосфиде, тем сильнее склонность внутрисферных нуклеофилов (X^- , HO^- , RO^-) к взаимодействию с атомом Р. Однако полная замена атомов металла в фосфиде на атомы водорода не выгодна, так как энергия связи координированных оснований с атомами металла значительно выше, чем с атомом водорода. Следовательно, водородофосфиды быстрее, чем фосфиды металлов и фосфин реагируют с алкосохлорокомплексами меди(II).¹²⁰ Отсюда понятна причина положительного влияния на скорость топохимического процесса небольшой добавки кислоты (до 0.6 моль/л), приводящей лишь к частичной замене атомов металла на атомы водорода в фосфиде. Однако при замене лигандов Cl^- , OH^- , RO^- на ионы O^{2-} , формирующие значительно более прочные связи с атомом металла фосфида, процесс окисления ускоряется. Таким образом, в слабокислых средах наибольшей каталитической активностью характеризуются галогениды, а в щелочных — оксиды металлов.⁶³

ХII. Окислительное Р—О-сочетание фосфидов цинка и меди со спиртами в присутствии хлора

В работе⁴⁹ впервые обнаружено, что три- и диалкилфосфаты получают быстро и с высоким выходом (50–90%) при хлорировании Zn_3P_2 и Cu_3P в спиртовых растворах.



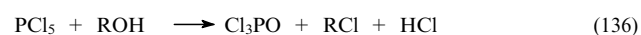
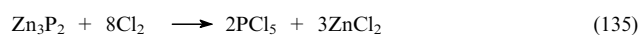
Непрореагировавший спирт и фосфорорганические продукты реакции отделяли от неорганических веществ экстракцией гептаном и вакуумной перегонкой.^{115–122} Для опытов применяли газовую смесь Cl_2 – Ar , которую подавали непосредственно в жидкую фазу. Скорость подачи смеси регулировали таким образом, чтобы потенциал хлорного электрода Cl_2/Cl в ходе исследования оставался постоянным, а концентрация Cl_2 в газе на выходе из реактора была близка к нулю. О скорости реакции судили по расходу фосфида, хлора, спирта и накоплению продуктов реакции, которые анализировали методами газовой хроматографии и ЯМР ³¹P-спектроскопии.

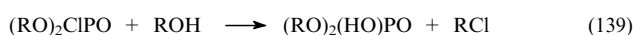
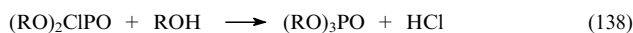
Введение фосфида в спиртовый раствор хлора при 10–80°C сопровождается быстрым смещением потенциала реакции в катодном направлении до значения, зависящего от концентрации Cl_2 в газовой смеси Cl_2 – Ar . Потенциал смещается в отрицательную сторону при снижении концентрации Cl_2 и увеличении количества фосфида и, наоборот, сдвигается в анодном направлении при повышении содержания Cl_2 в Ar и уменьшении количества фосфида. Поэтому потенциометрический метод позволяет непрерывно в ходе эксперимента следить за соотношением хлор/фосфид в реагирующей системе.

Резкое смещение потенциала хлорного электрода в катодную или анодную сторону в зависимости от соотношения хлор/фосфид указывает на большую скорость топохимической реакции фосфида с хлором в спирте.

Согласно ЯМР ³¹P-спектроскопии,⁴⁵ реакции (131)–(134) протекают относительно селективно. Образуются в основном три- и диалкилфосфаты, химические сдвиги которых равны –1 и –2 м.д. соответственно. В спектрах ЯМР ³¹P имеются также небольшие пики производных четырехкоординированного фосфора Cl_3PO (0.6 м.д.), $(\text{RO})_2\text{ClPO}$ (0.5 м.д.), $(\text{RO})_2\text{HPO}$ (1 м.д.). При хлорировании фосфина в $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ химические сдвиги (м.д.) смещаются в сильное поле: $(i\text{-RO})_3\text{PO}$ (–4) и $(i\text{-RO})_2(\text{HO})\text{PO}$ (–6).

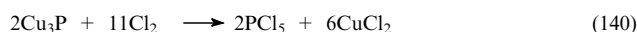
Отсюда следует, что реакции (131)–(134) протекают через образование и последующее превращение пентахлорида фосфора.



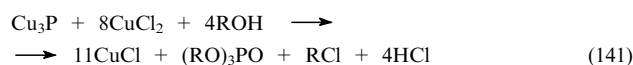


Главной особенностью реакций PCl_5 с ROH и H_2O является первоначальное образование хлорокиси фосфора (136), скорость последующего алкоголиза которой возрастает с повышением pH среды.¹⁰⁴ Такая последовательность реакций пентахлорфосфорана со спиртами и водой обусловлена образованием прочной фосфорильной группы $P=O$.¹⁰⁴ Реакции фосфорилхлоридов с ROH и H_2O протекают как ступенчатое элиминирование HCl .¹⁰⁴ Обычно при взаимодействии спиртов с фосфорилхлоридом первоначально генерируются диалкилфосфаты, а затем хлорфосфаты и, наконец, триалкилфосфаты. Реакции (136)–(138) существенно ускоряются в присутствии агентов, связывающих HCl . Без добавки пиридина реакция (137) протекает несколько часов, а в присутствии пиридина заканчивается за несколько минут. Поэтому для ускорения превращений пробу раствора перед хроматографическим анализом обрабатывают пиридином.

В процессе хлорирования Cu_3P было обнаружено, что выход триалкилфосфата существенно возрастает при уменьшении концентрации Cl_2 (до 10^{-3} – 10^{-4} моль $\cdot$ л $^{-1}$) по мере добавления новых порций Cu_3P . Автокатализ обусловлен тем, что при появлении в системе $CuCl_2$ в результате протекания реакции



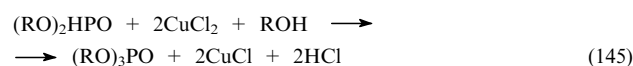
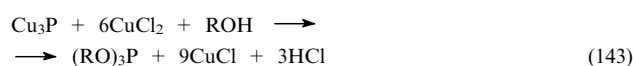
начинаются превращения, в которых $CuCl_2$ становится катализатором, а Cl_2 и Cu_3P — реагентами.



Фосфид меди окисляется до триалкилфосфатов действием $CuCl_2$ в спирте, а продукт реакции (141) $CuCl$ окисляется обратно до $CuCl_2$. При недостатке Cl_2 фосфид меди реагирует не с Cl_2 , а с $CuCl_2$.

Каталитический путь обеспечивает высокую селективность реакции, так как окислительный алкоголиз Cu_3P протекает без предварительного образования хлорпроизводных фосфора путем непосредственной реакции Cu_3P с ROH в координационной сфере $Cu(II)$. Проверка показала, что в отсутствие Cl_2 имеет место стехиометрическая реакция (141).^{120, 121}

Исходя из спектров ЯМР ^{31}P , указывающих на присутствие в реакционной смеси $(RO)_2HPO$, следует предположить, что триалкилфосфат формируется из диалкилфосфита, образующегося при деалкилировании триалкилфосфита.^{61, 62}



По данным^{53, 54} диалкилфосфит легко окисляется $CuCl_2$ в спирте до триалкилфосфата.

* * *

Выше описаны работы, выполненные в крайне малоисследованной, но имеющей большое практическое значение области органической химии фосфора и фосфидов. Приве-

дены основные закономерности новой реакции окислительного фосфорилирования органических соединений фосфором и фосфидами. По этой реакции фосфорорганические соединения получаются значительно проще, чем известными методами, в которых используются металлизированные органические вещества и галогениды фосфора, либо фосфиды щелочных металлов и галогенопроизводные органических соединений.^{1–6} Благодаря высокой скорости рассмотренных реакций, для них в качестве сырья могут быть использованы высокотоксичные отходы фосфорных заводов с низким содержанием фосфорилирующего агента (отходящие фосфин- и фосфорсодержащие газы, бедные фосфорные шламы, фосфиды переходных металлов, красный фосфор).^{114, 123}

Показано, что неполярный тетрафосфор и слабополярный фосфин, склонные к гомолитическим превращениям, в присутствии комплексов металлов активно вступают в гетеролитические органические реакции. От природы лигандов зависит механизм, скорость и направление реакции. Использование лигандного эффекта, описанного в 1972 г.⁴⁶ и успешно примененного авторами работы¹²⁴, позволяет путем добавок простых солей щелочных металлов существенно изменять характер процесса.

Приведенные механизмы активации фосфора и фосфидов, реакций окислительного O-, N-, C-сочетания спиртов, аминов, альдегидов, карбоновых кислот, гликолей и нитрилов с фосфином, белым и красным фосфором, фосфидами переходных металлов могут быть использованы для открытия новых реакций этого типа с участием других органических соединений.

Литература

1. *Dictionary of Organophosphorus Compounds* (Ed. R.S. Edmundson). Chapman and Hall, London, 1987
2. *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)* (Ed. U. Aufl) Georg Thieme, Stuttgart, 1963. B.12
3. Ch. Fest, K. T. Schmidt. *The Chemistry of Organophosphorus Pesticides*. Springer-Verlag, Berlin, 1982
4. *Последние достижения в области жидкофазной экстракции* (Под ред. К. М. Хапсона). Химия, Москва, 1974
5. П. А. Кирпичников, Н. А. Мукменова, Д. Г. Победимский. *Успехи химии*, **52**, 1831 (1983)
6. Г. Оллок. *Фосфоразотистые соединения*. Мир, Москва, 1976
7. Э. Е. Нифантьев, Т. С. Кухарева. *Обзор монографий и обзоров по химии фосфорорганических соединений*. Мир, Москва, 1989
8. Я. А. Дорфман, Л. В. Левина, Т. В. Петрова, М. М. Алешкова, Г. С. Полимбетова, В. С. Емельянова. *Журн. общ. химии*, **60**, 1275 (1990)
9. О. А. Ерастов, Г. Е. Никонов. *Функционально-замещенные фосфины и их производные*. Наука, Москва, 1986
10. А. И. Рахимов, С. А. Тунгатаров, Г. С. Полимбетова. *Синтез фосфорорганических соединений. Гомолитические реакции*. Наука, Москва, 1986
11. В. М. Коверя, В. Я. Монин, В. П. Беляков. *Способы очистки печного газа от фосфора и фосфина*. НИИТЭХИМ, Москва, 1986
12. Н. Г. Фещенко. В кн. *Успехи химии фосфорорганических и сераорганических соединений*. Наук. думка, Киев, 1970. С. 89
13. Н. Г. Фещенко, Л. В. Кирсанов, В. Г. Костин, Л. И. Кудрявцева, Е. А. Мельничук, Ж. А. Горбатенко, И. Е. Мительман, Н. Д. Гомеля, А. Г. Матюша, Ю. П. Маковецкий, Т. В. Ковалева. В кн. *Химия и применение фосфорорганических соединений*. Наука, Ленинград, 1987. С. 342
14. Н. Г. Фещенко, Э. К. Рутковский, Ж. К. Горбатенко. *Журн. общ. химии*, **59**, 1684 (1989)
15. А. В. Кирсанов, Н. Г. Фещенко. В кн. *Химия и применение фосфорорганических соединений. Тр. V конф.* Наука, Москва, 1974. С. 37
16. L. Maier. *Fortshcr. Chem. Fortshcr.*, **19**, 1 (1971)
17. A. W. Frank, C. F. Baranaukas. *J. Org. Chem.*, **31**, 1644 (1971)

18. Г.А.Леман. В кн. *Химия и применение фосфорорганических соединений*. Наук. думка, Киев, 1981. С.194
19. H.F.Lehmann, G.Grobmann. *Pure Appl. Chem.*, **53**, 205 (1980)
20. L.Riesel, M.Kant, R.Helbing. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **580**, 217 (1990)
21. А.С.Ромашин, И.М.Заринов, Ю.Г.Будникова, Ю.А.Игнатьев, Е.В.Никитин, А.П.Томилов, Ю.М.Каргин. *Электрохимия*, **25**, 780 (1989)
22. Ch.Broun, R.F.Hudson, L.A.Wartew, H.Coates. *Phosphorus Sulfur*, **6**, 481 (1979)
23. А.П.Томилов, Ю.М.Каргин, И.Н.Черных. *Электрохимия элементоорганических соединений. Элементы IV, V, VI групп периодической системы*. Наука, Москва, 1986
24. Л.В.Каабак, Н.Я.Шандриков, А.П.Томилов. *Журн. общ. химии*, **40**, 548 (1970)
25. И.М.Осадченко, А.П.Томилов. *Журн. общ. химии*, **40**, 698 (1970)
26. Л.Ф.Филимонова, Л.В.Каабак, А.П.Томилов. *Журн. общ. химии*, **39**, 2174 (1969)
27. М.В.Цикалова, Д.Н.Лобанов, И.Я.Левитин. *Докл. АН СССР*, **308**, 386 (1989)
28. Ю.П.Маковецкий, Н.Г.Фещенко, А.Н.Чернега, *Журн. общ. химии*, **61**, 1075 (1991)
29. Р.А.Черкасов. *Металлоорг. химия*, **2**, 13 (1989)
30. M.Di Vaira, P.Stohhioni, M.Peryzzini. *Polyhedron*, **6**, 351 (1987)
31. W.E.Lindsell, K.J.McCullough. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4487 (1983)
32. P.Dapporto, L.Sacconi. *Inorg. Chem.*, **20**, 3834 (1981)
33. V.Di Vaira, L.Sacconi. *Angew. Chem.*, **94**, 338 (1982)
34. Б.А.Трофимов, Н.К.Гусарова, С.Ф.Малышева, Т.Н.Рахматулина, Т.Н.Рахматуллина, С.И.Шайхудинова, В.И.Дмитриев. В кн. *Механизмы реакций нуклеофильного замещения и присоединения*. Донецк, 1990. С.272
35. Н.К.Гусарова, С.Ф.Малышева, Т.Н.Рахматуллина. *Журн. общ. химии*, **60**, 828 (1990)
36. Б.А.Трофимов, Н.К.Гусаров, С.Ф.Малышева, В.И.Дмитриев, Т.Н.Рахматуллина, М.Г.Воронков. *Докл. АН СССР*, **60**, 828 (1990)
37. В.А.Трофимов, Н.К.Гусарова, С.Ф.Малышева. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **55**, 271 (1991)
38. Б.А.Трофимов, Н.К.Гусарова, Т.Н.Рахматуллина, В.И.Дмитриев, С.И.Шайхудинова. *Журн. общ. химии*, **61**, 1310 (1991)
39. Д.Корбридж. *Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии*. Мир, Москва, 1982
40. Д.Пурдела, Р.Вылчану. *Химия органических соединений фосфора*. Химия, Москва, 1972
41. Я.А.Дорфман, Р.Р.Абд্রেимова, Л.В.Левина, Т.В.Петрова. *Кинетика и катализ*, **30**, 1484 (1989)
42. Я.А.Дорфман, Р.Р.Абд্রেимова, Л.В.Левина, Т.В.Петрова. *Журн. общ. химии*, **59**, 481 (1989)
43. Я.А.Дорфман, Р.Р.Абд্রেимова, Д.М.Дорошкевич. *Теорет. и эксперим. химия*, 659 (1991)
44. А.Е.Арбузов. *Избранные труды по химии фосфорорганических соединений*. Наука, Москва, 1977
45. Э.Е.Нифантьев, Л.К.Васянина. *Спектроскопия ЯМР ³¹P*. МГПИ им. В.И.Ленина, Москва, 1986
46. Я.А.Дорфман, Д.В.Сокольский. *Катализ лигандами в водных растворах*, Наука, Алма-Ата, 1972
47. Е.В.Гусевская, В.А.Лихолобов, Е.П.Тоязи, Ю.И.Ермаков. *Кинетика и катализ*, **24**, 53 (1983)
48. А.Кирби, С.Уорренс. *Органическая химия фосфора*. Мир, Москва, 1971
49. Я.А.Дорфман. *Катализаторы органического синтеза. Т.2*. Наука, Алма-Ата, 1992. С.166
50. Г.И.Дергач, И.Н.Хмурова, А.В.Кирсанов, В.И.Шевченко, А.С.Штепанек. *Фосфазосоединения*, Киев, 1965
51. А.П.Марченко, А.М.Пинчук. *Химия и применение фосфорорганических соединений*. Наука, Москва, 1987. С.153
52. V.P.Kukhar, V.F.Gilyarov. *Pure Appl. Chem.*, **52**, 891 (1980)
53. Я.А.Дорфман, Л.В.Левина, Щ.М.Пахорукова. *Кинетика и катализ*, **32**, 617 (1991)
54. Я.Д.Фридман, М.Г.Левина, Н.В.Долгашева, Т.В.Данилова, Р.А.Вересова, А.Я.Фридман. *Устойчивость смешанных комплексных соединений в растворах*. Илим, Фрунзе, 1971
55. В.А.Гиляров. *Успехи химии*, **47**, 1628 (1978)
56. Я.А.Дорфман, М.М.Алешкова, М.М.Кебекбаева, А.С.Каринская, А.К.Борангазиева. *Журн. общ. химии*, **61**, 1101 (1991)
57. Я.А.Дорфман, М.М.Алешкова, А.С.Каринская. *Кинетика и катализ*, **32**, 188 (1991)
58. Я.А.Дорфман, М.М.Алешкова, М.М.Кебекбаева. *Кинетика и катализ*, **32**, 1349 (1991)
59. Я.А.Дорфман, Д.М.Дорошкевич, М.М.Алешкова. *Кинетика и катализ*, **32**, 1357 (1991)
60. А.Я.Розовский. *Кинетика топохимических реакций*. Химия, Москва, 1974
61. J.Okamoto, T.Kusano, S.Takamuku. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 3359 (1988)
62. J.Okamoto, T.Kusano, S.Takamuku. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **55**, 195 (1991)
63. Я.А.Дорфман, И.М.Юхт, Л.В.Левина, Г.С.Полимбетова, Т.В.Петрова, В.С.Емельянова. *Успехи химии*, **60**, 1190 (1991)
64. Х.Дуккен, В.Лыгин. *Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел*. Мир, Москва, 1980
65. Я.А.Дорфман, Л.В.Левина, Е.Ж.Айбасов, С.А.Тунгатаров, Г.С.Полимбетова. *Журн. общ. химии*, **60**, 1987 (1991)
66. Я.А.Дорфман, Л.В.Левина, Т.В.Петрова, В.С.Емельянова, И.В.Кельман, А.С.Каринская. *Журн. общ. химии*, **60**, 840 (1990)
67. Я.А.Дорфман, Л.В.Левина, Г.С.Полимбетова. *Координационная химия*, **17**, 280 (1991)
68. Я.А.Дорфман, Л.В.Левина, Т.В.Петрова, В.С.Емельянова, Г.С.Полимбетова. *Кинетика и катализ*, **30**, 1483 (1989)
69. G.D.Zakumbaeva, Ya.A.Dorfman, N.M.Porova. In *Soviet-Japanese Seminar on Catalysis*. Novosibirsk, 1990. P.240
70. Я.А.Дорфман, Л.В.Левина, Т.В.Петрова, Р.Р.Сагандыкова, Ж.У.Ибраимова. *Журн. общ. химии*, **59**, 1454 (1989)
71. Ю.Н.Кукушкина. *Реакционная способность координационных соединений*. Наука, Ленинград, 1987
72. D.S.Dohle, T.C.Jones, C.E.A.Richard, W.R.Poper. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 865 (1984)
73. C.D.Ziegler, R.F.Heck. *J. Org. Chem.*, **42**, 2941 (1978)
74. Я.А.Дорфман. *Катализаторы и механизмы гидрирования и окисления*. Наука, Алма-Ата, 1984
75. И.В.Кельман, Я.А.Дорфман. *Развитие работ в области катализа в Казахстане*. Наука, Алма-Ата, 1990
76. Я.А.Дорфман, И.В.Кельман. *Координационная химия*, **15**, 1022 (1989)
77. Я.А.Дорфман, И.В.Кельман. *Теорет. и эксперим. химия*, 654 (1991)
78. N.Fischer, N.Kollmar. *Theor. Chim. Acta*, **6**, 163 (1970)
79. Б.Н.Цветков, Н.А.Бондаренко, Н.Г.Малахова, М.И.Кабачник. *Химия и применение фосфорорганических соединений*. Наука, Ленинград, 1987
80. М.Бек, И.Надьпал. *Исследование комплексообразования новейшими методами*. Мир, Москва, 1989
81. Г.Б.Шульпин. *Каталитические реакции, катализируемые комплексами металлов*. Москва, 1989
82. А.Е.Шилов, Г.Б.Шульпин. *Успехи химии*, **56**, 754 (1987)
83. А.Е.Шилов, Г.Б.Шульпин. *Успехи химии*, **59**, 754 (1990)
84. В.И.Спицин, И.В.Федосеев. *Карбофильные комплексы платиновых металлов*. Наука, Москва, 1980
85. В.И.Первалова, Н.Б.Шитова, Л.Я.Алый, В.К.Дуплякин. *Журн. общ. химии*, **58**, 1715 (1988)
86. В.И.Первалова, Н.Б.Шитова, Л.Я.Алый. *Журн. общ. химии*, **58**, 1994 (1988)
87. В.И.Пешевский, А.В.Беляев, Р.Л.Щекочихина, Г.Д.Мальчиков. *Кинетика реакции замещения лигандов в комплексных соединениях платиновых металлов и золота*. Наука, Новосибирск, 1974
88. Я.А.Дорфман, Л.В.Левина, Г.С.Полимбетова, Е.Ж.Айбасова, А.О.Кокпанбаева, Т.Д.Уалиева. В кн. *Химические синтезы на основе одноуглеродных молекул*. Москва, 1991. С.154
89. Я.А.Дорфман, Л.В.Левина, Е.Ж.Айбасова, С.А.Тунгатаров. В кн. *Применение металлокомплексного катализа в органическом синтезе*. БНЦ УрО АН СССР, Уфа, 1989. С.100
90. Я.А.Дорфман, Л.В.Левина, Д.М.Дорошкевич. *Координационная химия*, **18**, 109 (1992)
91. R.C.Mehrotra. *Coord. Chem. Rev.*, **68**, 101 (1985)

92. А.Д.Троицкая. В кн. *Проблемы координационной химии. Реакционная способность координационных соединений*. Наука, Москва, 1976. С.7
93. А.Д.Троицкая, З.Л.Шмакова. *Журн. неорг. химии*, **16**, 1650 (1971)
94. D.E.Berry, K.A.Reverige, J.Browning. *Can. J. Chem.*, **64**, 1903 (1986)
95. В.Кайм. В кн. *Катализ в C₁-химии*. Ленинград, 1987. С.18
96. К.Мастерс. *Гомогенный катализ переходными металлами*. Мир, Москва, 1983
97. Г.Клоппман. В кн. *Реакционная способность и пути реакций*. Мир, Москва, 1977. С.62
98. Р.Пирсон. *Правила симметрии в римических реакциях*. Мир, Москва, 1979
99. Я.А.Дорфман, В.И.Захаров, И.В.Кельман. *Журн. неорг. химии*, **36**, 2699 (1991)
100. В.В.Азатын, С.Г.Гагарин, В.И.Захарын. *Кинетика и катализ*, **26**, 222 (1985)
101. N.P.Machara, B.S.Ault. *J. Phys. Chem.*, **92**, 73 (1988)
102. Я.А.Дорфман, Г.С.Полимбетова, Г.М.Надырова. *Журн. прикл. химии*, **64**, 1510 (1991)
103. Т.А.Туманова, И.Е.Флис. *Физико-химические основы отбелики целлюлозы*. Лесная пром-сть, Москва, 1972
104. А.И.Клочков, В.В.Малзурин, В.П.Савельянов. *Журн. общ. химии*, **60**, 71 (1990)
105. Л.Н.Мазалов, В.Д.Юматов, Г.Н.Доленко. В кн. *Химия и применение фосфорорганических соединений*. Наука, Ленинград, 1987. С.105
106. K.Kellner, A.Izschach. *Z. Chem.*, **24**, 365 (1984)
107. Р.Хадсон. *Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений*. Мир, Москва, 1967
108. Я.А.Дорфман, Л.В.Левина, Л.И.Греков. В кн. *Механизмы реакций нуклеофильного замещения и присоединения*. Донецк, 1991. С.180
109. Я.А.Дорфман, Л.В.Левина, Л.И.Греков. *Кинетика и катализ*. **30**, 662 (1989)
110. Я.А.Дорфман, Р.К.Валетдинов, И.Т.Шайхутдинова, А.А.Кутуев. В кн. *Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров*. КазХТИ, Казань, 1984. С.22
111. М.А.Глушкова, Н.А.Чумаевский, М.М.Ершова. *Координационная химия*, **11**, 193 (1985)
112. Т.А.Сумарукова. В кн. *Каталитические реакции в жидкой фазе*. Наука, Алма-Ата, 1980. С.154
113. Э.П.Григорян, Л.Г.Быкова, Р.Ф.Еримова. *Получение акрил-амида каталитической гидратацией акрилонитрила*. НИИТЭХИМ, Москва, 1978
114. В.Б.Черногоренко. В кн. *Новое в получении и применении фосфидов и фосфосодержащих сплавов. Т.1*. Наука, Алма-Ата, 1988. С.5
115. Я.А.Дорфман, Т.В.Петрова, М.Малешкова, Р.Р.Абдреимова, Л.Д.Савельева, Г.С.Полимбетова, В.С.Емельянова, Л.В.Левина. В кн. *Применение металлокомплексного катализа в органическом синтезе*. БНЦ УрО АН СССР, Уфа, 1989. С.98
116. Я.А.Дорфман, Т.В.Петрова, Л.Д.Савельева. *Кинетика и катализ*, **33**, 304 (1992)
117. Я.А.Дорфман, Т.В.Петрова, Р.Р.Сагадыкова. *Журн. общ. химии*, **59**, 1452 (1989)
118. Я.А.Дорфман, Т.В.Петрова, Р.Р.Сагадыкова. *Журн. общ. химии*, **62**, 1077 (1992)
119. Я.А.Дорфман, Т.В.Петрова, Л.Д.Савельева, Ж.У.Ибрагимов, Р.Р.Сагандыкова. *Кинетика и катализ*, **31**, 480 (1990)
120. Я.А.Дорфман, Т.В.Петрова, Л.Д.Савельева. *Кинетика и катализ*, **33**, 304 (1992)
121. Я.А.Дорфман, М.М.Алешкова, Т.В.Петрова. В кн. *Химические синтезы на основе одноуглеродных молекул*. Химия, Москва, 1991. С.156
122. Я.А.Дорфман, Т.В.Петрова, Л.Д.Савельева, Р.Р.Абдреимова, М.М.Кебекбаева, Р.Р.Сагандыкова, Л.Д.Савельева, Д.М.Дорошкевич. *Журн. общ. химии*, **62**, 2710 (1992)
123. Э.Я.Тарат, О.Г.Воробьев, О.С.Балабеков. *Очистка газов в производстве фосфора и фосфорных удобрений*. Химия, Москва, 1979
124. А.Лупи, Б.Чубар. *Солевые эффекты в органической и металлоорганической химии*. Мир, Москва, 1991

NEW REACTIONS OF OXIDIZING O-, N-, C-PHOSPHORYLATION OF ORGANIC COMPOUNDS WITH PHOSPHORUS AND PHOSPHIDES IN PRESENCE OF METAL COMPLEXES

Ya.A.Dorfman, M.M.Aleshkova, G.S.Polimbetova, L.V.Levina, T.V.Petrova, R.R.Abdreimova, D.M.Doroshkevich
D.V.Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry, Academy of Sciences of the Kazakhstan Republic
142, K.Marks St., 480100 Alma-Ata, Republic of Kazakhstan, fax: +7(327-2)61-5722

Mechanisms of new catalytic reactions of obtaining di-, trialkylphosphates, di-, trialkylphosphites, amidophosphites, phosphazenes, phosphines and phosphineoxides from phosphides of hydrogen, copper, zinc, white and red phosphorus are analysed. Mechanisms of activation of reactants by metal complexes and reactions of oxidising P—O-, P—N, P—C-combination of organic compounds with phosphorus and phosphates are examined.

Bibliography — 124 references.

Received 24th May, 1993