

Фторалкоксипроизводные трехвалентного фосфора: синтез и реакционная способность

В.Ф.Миронов, И.В.Коновалова, Л.М.Бурнаева, Е.Н.Офицеров

*Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Российской академии наук
420083 Казань, ул. акад. Арбузова, 8, факс (843–2)75–2253*

Казанский государственный университет

420008 Казань, ул. Ленина, 18, факс (843–2)38–0994

Ульяновский государственный университет

432700 Ульяновск, ул. Льва Толстого, 42

В обзоре обобщены и систематизированы данные по электронному строению, синтезу и химическим свойствам фторалкилпроизводных трехвалентного фосфора (фосфитов, тио- и амидофосфитов). Проведено сравнение способов получения и реакционной способности фторалкилфосфитов с незамещенными фосфитами.

Библиография — 420 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1013
II. Влияние фторсодержащих заместителей на свойства атома Р(III). Данные фотоэлектронной спектроскопии и электрохимии	1013
III. Синтез фторалкоксипроизводных Р(III)	1017
IV. Реакции фторалкилфосфитов	1027
V. Заключение	1045

I. Введение

Производные трехвалентного фосфора являются ключевыми в синтезе разнообразных фосфорорганических соединений с различной координацией атома фосфора и проявляют в большинстве случаев выраженные нуклеофильные свойства. Это связано с доступностью неподеленной электронной пары (НЭП) атома фосфора в указанных производных и с легкостью их перехода в соединения с фосфорильной группой.

В литературе достаточно подробно освещены различные аспекты влияния алкильных, алкоксильных, амидных и др. заместителей на реакционную способность соединений трехвалентного фосфора, однако относительно влияния атомов

фтора обобщающих работ нет, хотя ряд вопросов, касающихся, например, электронной структуры фторированных производных Р(III), обсуждается в монографиях^{1–3}.

Систематическое описание синтеза и химических свойств фторалкоксипроизводных трехвалентного фосфора, выявление и возможное объяснение их особенностей в сравнении с незамещенными аналогами и составляет предмет настоящего обзора.

II. Влияние фторсодержащих заместителей на свойства атома Р(III). Данные фотоэлектронной спектроскопии и электрохимии

Введение атома фтора в соединения трехвалентного фосфора практически всегда приводит к изменению свойств полученных производных по сравнению с их нефторированными аналогами, хотя, как правило, атом фтора в таких производных не является реакционным центром или уходящей группой. Для систематизации данных по влиянию фтора на свойства атома Р(III) целесообразно рассмотреть четыре условные группы соединений, содержащих атомы Р и F: 1) соединения со связью Р–F; 2) соединения, содержащие фрагмент Р–C–F (атом F занимает α-положение по отношению к атому Р, чаще всего это CF₃-производные); 3) соединения, содержащие фрагмент Р–E–C–F, где E = C, O, S, Se, N и т.д. (атом F занимает β-положение к атому Р); 4) соединения с фрагментом Р–E–C–C–F (атом F занимает γ-положение к атому Р). Сведения о реакционной способности двух первых групп соединений обобщены в работах^{4–9}. Химия соединений, относящихся к третьей группе, у которых E = S, Se, Te, почти не исследована. Из соединений с E = C

В.Ф.Миронов. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории возобновляемого природного сырья ИОФХ РАН. Телефон (843–2)76–7384

И.В.Коновалова. Доктор химических наук, профессор кафедры высокомолекулярных и элементоорганических соединений КГУ.

Л.М.Бурнаева. Кандидат химических наук, доцент той же кафедры. Области научных интересов авторов: химия органических соединений фосфора и фтора, применение фосфорорганических соединений в органическом синтезе.

Е.Н.Офицеров. Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой естествознания УлГУ.

Области научных интересов: химия органических соединений фосфора, химия природного растительного сырья, биотрансформация органических соединений.

Дата поступления 11 сентября 1995 г.

наиболее хорошо изучены пентафторфенильные производные.¹⁰ В соединениях с фрагментами $P-E-C-C-F$ атомы фтора и фосфора разделены четырьмя связями, в них индуктивное влияние атома фтора на фосфор должно быть минимальным. Тем не менее экспериментальные данные свидетельствуют о заметном влиянии атомов фтора на фосфорный центр в этих соединениях.

По данным рентгеноэлектронной спектроскопии замена атома водорода на фтор в органическом соединении приводит к очень глубоким возмущениям электронного остова молекулы вплоть до $1s$ -уровня углерода. При этом энергия связи электронов атома углерода $E(C1s)$ в молекуле CF_nH_{4-n} увеличивается на ~ 2.7 эВ на каждый введенный атом фтора.¹ При переходе от этана к трифторэтаноу ($C_2H_6 - CF_3$) также наблюдается аддитивный рост энергии связи β -углеродного атома $E(C\beta 1s)$, хотя и в меньшей степени, чем в метане (от 290.7 до 292.1 эВ).

Аддитивность нарушается при введении к β -атому углерода кислорода. Так, при переходе от этанола к трифторэтанолю $E(C\beta 1s)$ изменяется всего на 0.3 эВ (от 292.5 до 292.8 эВ), а при замене одного атома водорода в $C_2F_3C\beta H_3$ на группу $ОН$ $E(C\alpha 1s)$ не изменяется [$E(C\alpha 1s) = 297.8$ эВ]. Как следует из этих данных, проявление индуктивного эффекта для $C\beta 1s$ при переходе от этана к трифторэтаноу почти в 5 раз больше ($\Delta = 1.4$ эВ), чем при переходе от этанола к трифторэтанолю ($\Delta = 0.3$ эВ). Это явление классифицируется как β -эффект атома фтора.¹¹

Расчеты¹² дают отрицательный заряд на атоме углерода, находящемся в β -положении к фтору. Так, в этане заряд на атоме углерода равен нулю, а в CF_3CH_3 $q^{C\alpha} = 0.60 \div 0.72e$, а $q^{C\beta} = -0.09 \div -0.11e$, т.е. присутствие атома фтора приводит к увеличению электронной плотности на β -углеродном атоме и ее уменьшению на $C\alpha$. Особенно ярко последствия β -эффекта атома F проявляются, как мы увидим ниже, в случае фторированных алкоксильных производных Р(III). Для его объяснения привлекались концепции сверхсопряжения,^{11, 13–15} разрыхляющих орбиталей,^{16, 17} перфторэффекта.¹¹

Рассматриваемый эффект, по мнению авторов работ^{12, 18}, обусловлен тем, что сильное акцептирование фтором электронного заряда по системе σ -связей сопровождается обратной поляризацией π -электронной системы или σ^* -орбиталей. В целом, если считать заряды атомов углерода этана равными нулю, замещение атома водорода на фтор приводит к появлению у α -углеродного атома эффективного положительного заряда величиной 0.24 е, а у β -атома — отрицательного заряда -0.03 е; заряд на атоме фтора равен -0.23 е. Эти закономерности полностью сохраняются для этилена и бензола.¹

Атом фтора благодаря небольшому размеру (ван-дер-ваальсов радиус фтора равен 0.14 нм), близкому к размеру атома водорода (0.12 нм), способен заместить все атомы последнего в линейных молекулах. Когда все валентности атома углерода в углеродной цепи насыщены атомами фтора, углеродный скелет из зигзагообразной формы переходит в спиральную, при этом электроотрицательные атомы фтора полностью защищают углеродный скелет от атаки нуклеофилами.^{19, 20} Спираль закручивается на 180° на каждые 13 атомов углерода. В ослабленном виде этот эффект, вероятно, проявляется и во фторалкилфосфатах, особенно с длинными фторированными углеродными цепями.

Для оценки количественного влияния фтора на различные свойства молекулы наряду с рентгеновской спектроскопией, широко используют фотоэлектронную спектроскопию (ФЭС).^{21–23} Характерной особенностью фотоэлектронных спектров фторорганических соединений является отсутствие узких (без колебательной структуры) полос, типичных для ионизации с участием несвязывающих МО, хотя формально молекулы содержат большое число НЭП фтора (n_F), в то время как для хлор- и бромпроизводных такие узкие полосы наблюдаются. Имеющиеся в спектре фторорганических сое-

динений широкие полосы, зачастую с вибронной структурой, свидетельствуют о том, что во фторорганических соединениях нет истинных орбиталей n_F . Фотоэлектронные спектры фторалканов, фторалкенов и фторметилпроизводных элементов подгруппы азота, т.е. простых и плоских молекул, почти полностью повторяют ФЭС углеводородных аналогов, только они смещены в области больших потенциалов ионизации (ПИ). Однако эффект перфторалкильного заместителя, постулированный в работе²⁴ и определенный как сдвиг в сторону больших ПИ без изменения последовательности, энергетических расстояний и типа симметрии МО для n - и σ -МО центрального атома при замене алкильных групп на перфторалкильные, не является общим правилом для фторированных молекул, поскольку он требует наличия соответствия между характером МО, энергией и симметрией фторированного и углеводородного аналогов. Это возможно лишь при условии полной локализации орбиталей n_F на атомах фтора, что, в свою очередь, противоречит природе ФЭС-спектров.

Потенциал ионизации молекулы является мерой разницы в энергиях образования молекулы и молекулярного иона (катион-радикала). Замена атома водорода на алкильный радикал, обладающий донорными свойствами, приводит к стабилизации катион-радикала, а замена на атом фтора или фторированный алкил (σ -акцепторы) — к дестабилизации. При этом σ -акцепторное действие CF_3 -группы усиливается ее слабым π -акцепторным эффектом, а действие атома F ослабляется π -донорным влиянием.³

Недавно была продемонстрирована сложная природа эффектов группы CF_3 .²⁵ Так, при замене атома F на CF_3 -группу во фторолефинах происходит сильная стабилизация π -уровней молекулы с некоторой дестабилизацией σ -уровней. Например, при переходе от $CF_2 = CF_2$ к $(CF_3)_2C = C(CF_3)_2$ энергия ВЗМО π -типа снижается на 3.8 эВ, а НСМО (π^*) — на 2.1 эВ. При этом происходит сближение занятых МО π - и σ -типов. Группа CF_3 вызывает сильное альтернирование заряда (возникновение отрицательного заряда на β -углероде и положительного на α -углероде). Таким образом, суммарный эффект CF_3 -группы в перфторолефинах — донорный (М-акцептор, σ -донор). Очевидно, что электронные эффекты CF_3 -группы и атома F могут изменяться в зависимости от природы фрагмента, к которому они присоединены. Так, с использованием методов ССП МО ЛКАО, дополненных оптимизацией геометрических параметров, было показано, что с ростом числа групп CF_3 у α -атомов карбанионов $CF_3CH_2^-$, $(CF_3)_2CF^-$, $(CF_3)_3C^-$ состояние $C\alpha - C\beta$ уменьшается, что свидетельствует о наличии отрицательного сверхсопряжения у фторалкильных заместителей.²⁶

В простых планарных молекулах замещение водорода на фтор приводит к более выраженной стабилизации σ -МО, чем π -МО. Преимущественная σ -стабилизация при фторзамещении называется перфторэффектом. При этом области ПИ π -электронов сильно перекрываются, а их состав качественно изменяется по сравнению с составом нефторированных аналогов.²⁷

Фотоэлектронные спектры фторированных спиртов имеют сложную форму с широкими перекрывающимися полосами.^{28–30} В целом они подчиняются эффекту перфторалкильной группы, т.е. имеют одинаковую со спектрами обычных спиртов последовательность полос, почти параллельно сдвинутую в область более высоких потенциалов; более того, квантово-химические расчеты^{28, 29, 31} дают одинаковую последовательность МО. Верхняя занятая молекулярная орбиталь алканолов и их фторпроизводных не является чистой орбиталью n_O . Вклад $2p$ -АО НЭП кислорода в ВЗМО в ряду CH_3CH_2OH , CH_2FCH_2OH , $(CF_3)_3COH$ составляет 43, 41 и 27% соответственно. Это говорит о том, что орбитали n_O так же, как и n_F не являются полностью локализованными на кислороде и фторе.

В трифторэтаноле группа CF_3 отделена от атома кислорода звеном CH_2 , что ослабляет как σ_1 -эффект, так и эффект сопряжения.

Весьма интересные данные были получены при исследовании фторированных спиртов методами ЯМР ^{17}O и ^{13}C .³² Оказалось, что в спектрах ЯМР ^{17}O влияние фтора в β - и γ -положениях ($\text{F}_\beta - \text{C} - \text{O}$, $\text{F}_\gamma - \text{C} - \text{O}$) проявляется значительно более ярко, чем в спектре ЯМР ^{13}C . Учитывая, что величина $\delta_{\text{O}}(\delta_{\text{C}})$ линейно связана с зарядом соответствующего атома, а следовательно, с электронной плотностью,³³ можно сделать некоторые выводы о ее распределении. Атомы фтора, находящиеся в β -положении к атому кислорода (и углерода), оказывают сильный дезэкранирующий эффект ($\Delta_{\text{O}} = 36 \pm 5$ м.д.) на атом кислорода (β -эффект), тогда как атомы F_γ — слабый экранирующий ($\Delta_{\text{O}} = 10 \pm 3$ м.д.). Указанные эффекты могут быть объяснены различными проявлениями эффекта поля атома фтора.³⁴

В работах^{35–37} были определены вертикальные ПИ для фторсодержащих фосфитов. Показано, что замена атомов водорода на фтор существенно повышает ПИ₁, отвечающий в основном ионизации с участием орбитали n_{P} . Так, ПИ₁ фосфитов **2**, **4** превосходят ПИ₁ фосфитов **1**, **3** на 1.33–1.37 эВ (табл. 1). И наконец, ПИ₁ трис(гексафторизопропил)фосфита **5** больше ПИ₁ треххлористого фосфора на 0.29 эВ, т.е. электроакцепторное действие гексафторизопропилового заместителя превосходит действие атома хлора. В целом ФЭС фторированных фосфитов напоминают ФЭС обычных фосфитов, только они сдвинуты в область более высоких потенциалов ионизации, т.е. правило перфторалкилэффекта здесь соблюдается, поскольку сохраняется последовательность и симметрия МО (n_{P} , n_{O} , σ_{CC}).

В работе⁴⁰ было показано, что ПИ₁ в ряду PX_3 возрастают пропорционально величинам ПИ₁ функциональных гидридов HX (фторированные фосфиты **2**, **4**, **5** не составляют исключения). Соотношение между ПИ(PX_3) и ПИ(HX) связано с симбатным проявлением индуктивного влияния заместителя X и смешения орбиталей lp и n_{X} .⁴⁰ Так, вклад $3p$ -АО НЭП фосфора в ВЗМО возрастает в последовательности $\text{C}_6\text{F}_5\text{P}(\text{NEt}_2)_2 < \text{C}_6\text{F}_5\text{P}(\text{NCS})_2 < \text{C}_6\text{F}_5\text{P}(\text{OMe})_2$ в соответствии с возрастанием ПИ₁(HX): $\text{HNEt}_2(8.15) < < \text{HNC}(9.94) < \text{HOMe}(10.96)$.⁴¹ Значения ПИ(n_{P}) фосфитов **2**, **4**, **5** превосходят значения ПИ(n_{P}) перечисленных фосфонитов, так же как и значения ПИ(n_{O}) фторированных спиртов, поэтому и вклад $3p$ -АО фосфора в ВЗМО при переходе от фосфитов (RO)₃ P и фосфонитов $\text{C}_6\text{F}_5\text{PX}_2$ к фторированным фосфитам **2**, **4**, **5** и $\text{P}(\text{OC}_6\text{F}_5)_3$, будет возрастать при общем увеличении ПИ(n_{P}). При этом n_{P} -орбиталь, существенный вклад в которую вносит $3p$ -АО фосфора (по разным оценкам от 75 до 87%),⁴⁰ также способна к $n_{\text{P}} - \sigma_{\text{C-O}}^*$ -сопряжению.

Акцепторность σ^* -связи $\text{C} - \text{O}$ возрастает благодаря введению фторированного заместителя к атому углерода. В обычных соединениях во фрагменте $\text{P}(\text{III}) - \text{O} - \text{C}$ взаимодействие $n_{\text{P}} - \sigma_{\text{C-O}}^*$ слабое, так как возбуждение локализовано в основном на атоме углерода.^{42,43} Во фторированных фосфитах такое взаимодействие, по-видимому, более эффективно, в

этом случае имеет место частичная делокализация n_{P} -электронов на σ -связи $\text{C} - \text{O}$. Значительная делокализация n_{P} -электронов отмечена для соединения $\text{P}(\text{OC}_6\text{F}_5)_3$, изученного методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии (PK_β).⁴¹

Повышение акцепторности OR_F -заместителей по σ_1 -механизму сопровождается повышением электрофильности σ^* -связей $\text{P} - \text{O}$, причем дефицит электронов имеет место преимущественно на атоме фосфора, поскольку он менее электроотрицателен, чем кислород. Учитывая реализующиеся во фрагменте $\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CF}_3$ электронные взаимодействия, повышающие акцепторность орбитали σ_{CO}^* , можно предположить, что сопряжение σ^* -связи $\text{P} - \text{O}$ и n_{O} -электронов, характерное для обычных соединений $\text{P}(\text{III})$, в соединениях с таким фрагментом маловероятно.

Таким образом, благодаря сильному акцепторному эффекту фторалкоксильных групп на атоме фосфора возникает существенный дефицит электронной плотности, что придает ему электрофильный характер. Отсюда следует ожидать большей реакционной способности R_F -фосфитов в реакциях с нуклеофилами по сравнению с R_H -фосфитами.

Одним из следствий замены атомов H на F в фосфитах является упрочнение связи $\text{C} - \text{O}$, т.е. увеличение ее энергии. Данное изменение энергии связи может быть объяснено на основе орбитальной модели сверхсопряжения $n_{\text{O}} - \sigma_{\text{C-O}}^*$.^{16,42,43} Введение атомов фтора понижает энергию орбитали $\sigma_{\text{C-O}}^*$, которая локализована преимущественно на терминальном атоме углерода фрагмента $\text{C} - \text{CF}_3$, и повышает эффективность ее взаимодействия с n_{O} .

Передача электронной плотности с атома кислорода на фторированный алкил возможна как по σ_1 -механизму, так и по механизмам ($n_{\text{O}} - \sigma_{\text{C-O}}^*$)- и ($\sigma_{\text{C-O}} - \sigma_{\text{C-F}}^*$)-сопряжения. Кроме того, заместитель $\text{CF}_3(\text{R}_\text{F})$ обладает π -акцепторным эффектом,³ который может осуществляться по механизму сверхсопряжения разрыхляющей МО группы CF_3 , локализованной на атоме углерода, с МО π -типа фрагмента CH_2 . Все это приводит к упрочнению связей $\text{C} - \text{C}$ и $\text{C} - \text{O}$, т.е. к стабилизации σ -уровней, и к возрастанию акцепторности алкоксильного фрагмента OR_F .

В работе³⁷ исследованы ФЭС циклических фосфитов, содержащих акцепторные заместители $(\text{CF}_3)_2\text{CH}$. Полученные данные приведены в табл. 2.

Первые два потенциала ПИ₁ и ПИ₂ в ФЭС бензодиоксафосфоланов **6–9** и салициловых производных **13**, **14** соответствуют ионизации двух π -орбиталей фенильного кольца $a_2(\pi)$ и $b_1(\pi)$, возмущенных эффективным взаимодействием с антисимметричной (n_{O}^-) и симметричной (n_{O}^+) комбинацией групповых орбиталей кислорода. При этом орбиталь $a_2(\pi) - n_{\text{O}}^+$ является ВЗМО.

Потенциал ионизации ПИ₃ бензофосфоланов **6–9** соответствует ионизации орбитали n_{P} , причем он превосходит ПИ₁(n_{P}) аналогичных соединений фосфоланового ряда **10–12** на 0.35–0.68 эВ. Причина увеличения ПИ₃(n_{P}) в бензофосфоланах **6–9** — эффективное ($n_{\text{O}} - \pi$)-взаимодействие. Замена одного атома кислорода в соединениях **6** и **7** на сложноэфирную группировку (соединения **13**, **14**) приводит к значительному увеличению энергии $a_2(\pi)$ - и $b_1(\pi)$ -орбиталей, но в то же время облегчает ионизацию орбитали n_{P} . Это согласуется с $-\text{M}$ -эффектом группы $\text{C}(\text{O})\text{O}$.

Естественно, таким же эффективным, как ($n_{\text{O}}^+ - \pi$)-взаимодействие, будет и ($n_{\text{O}}^+ - a_2^*(\pi)$)- и ($n_{\text{O}}^+ - b_1^*(\pi)$)-сопряжение. Сопряжение ($n_{\text{O}} - \pi^*$) приводит к смещению электронной плотности от атома кислорода к кольцу.

Из сказанного выше следует, что циклические бензо- и незамещенные диоксафосфоланы содержат весьма электрофильный атом фосфора, положительный заряд на котором сравним с таковым для ациклических фторированных фосфитов (ПИ таких соединений очень высок). Если у атома фосфора в фосфолане имеются относительно слабые акцепторные заместители, такие как NR_2 , OMe , OSiMe_3 , то

Таблица 1. Данные ФЭС некоторых производных $\text{P}(\text{III})$.

Соединение	ПИ ₁ (n_{P}), эВ	ПИ ₂ (n_{O}), эВ	Ссылки
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$ (1)	9.0	10.3	38, 39
$(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$ (2)	10.37	11.71	35
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$ (3)	8.85	10.18	37
$(\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$ (4)	10.18	11.07	36
$[(\text{CF}_3)_2\text{CHO}]_3\text{P}$ (5)	10.81	11.94	37
PCl_3	10.52	—	40
PBr_3	9.35	—	40

Таблица 2. Фотоэлектронные спектры некоторых циклических фосфитов (ПИ, эВ).³⁷

Соединение	ПИ ₁ (π_1) $a_2(\pi) - n_O^+$	ПИ ₂ (π_2) $b_1(\pi) - n_O$	ПИ ₃ (n_P)	$E_{1/2}$, В
 (6)	8.89	9.58	10.75	1.59, 2.03
 (7)	8.90	9.53	11.11	1.58, 1.85
 (8)	8.86	9.57	10.55 ($n_P - n_O - n_{Cl}$)	—
 (9)	8.45	9.26	10.33	1.29, 1.99
 (10)	10.74(n_P)	11.19(n_O)	12.51(σ_{CC})	—
 (11)	10.20(n_P) ⁴⁸	—	—	—
 (12)	9.55(n_P) ⁴⁸	—	—	—
 (13)	9.42(π_1)	9.80(π_2)	10.30 ($n_P + n'_O$)	2.34
 (14)	9.54	10.04	10.43	—

σ_{PO}^* -орбитали, локализованные в основном на атоме фосфора, выступают как акцепторы в ($\sigma_{PO}^* - n_X$)-сопряжении,⁴⁴ причем электрофильность σ_{PO}^* -орбиталей циклического фрагмента увеличивается при введении бензольного кольца из-за ($n_O - \pi^*$)-сопряжения. Если же атом фосфора содержит сильные σ -акцепторные заместители, например OS_6F_5 , $OSn(CF_3)_2$, OSn_2CF_3 , то характер электронных взаимодействий циклического фрагмента с экзоциклическим заместителем меняется. В этом случае происходит ослабление электрофильности σ_{PO}^* -орбитали и усиление ($n_O - \sigma_{PX}^*$)-взаимодействий, что, в свою очередь, несколько уменьшает ($n_O - \pi^*$)-сопряжение. Так, ПИ₁(π_1) и ПИ₂(π_2) соединений **6** и **7** увеличиваются на ~ 0.45 и ~ 0.30 эВ по сравнению с соответствующим ПИ соединения **9** (табл. 2).

Рассмотренные данные по ФЭС фторированных фосфитов показывают, что ПИ₃(n_P) этих соединений возрастают на 1.3–2 эВ по сравнению с ПИ незамещенных фосфитов, что, несомненно, должно отразиться на электрохимических свойствах фторалкилфосфитов. Проведенное в работах^{37, 45–47} исследование электрохимического поведения фторалкилфосфитов показывает, что ациклические производные не окисляются в доступной области потенциалов (например, соединения **2**, **4**, **5**), что полностью согласуется с данными ФЭС. В табл. 2 представлены также потенциалы полувольтного окисления ($E_{1/2}$, В) некоторых исследованных фторированных производных Р(III), полученные вольтамперометрическим методом на платиновом электроде в ацетонитриле (25°C).⁴⁷

Приведенное в работах^{48, 49} значение $E_{1/2}$ для трис(тетрафторпропил)фосфита **4** (0.85 эВ) является ошибочным и не воспроизводится. Это понятно, поскольку определенное авторами работ^{48, 49} значение $E_{1/2}$ даже ниже, чем значение $E_{1/2}$ (1.68 В) для $(EtO)_3P$.⁵⁰ На вольтамперограммах фторалкилфосфитов — производных пирокатехина и салициловой

кислоты — наблюдались одноэлектронные и, по данным циклической вольтамперометрии, необратимые волны. В этих соединениях реакционным центром является фенильное кольцо и отрыв электрона происходит с ВЗМО, являющейся ($a_2(\pi) - n_O^*$)-орбиталью.

Рассчитанное число электронов для циклических фторалкилфосфитов меньше целочисленных значений, что может быть связано с взаимодействием образующегося катион-радикала с исходным фосфитом, которое приводит к образованию димерных частиц, например, для бис(трифтор-этил)фенилфосфонита.⁵¹

Сдвиг потенциала ($E_{1/2}$) в более отрицательную область для соединения **13** и его аналогов⁴⁷ связан с наличием в кольце электроноакцепторного заместителя $S(O)O$, это согласуется с более высоким значением ПИ $a_2(\pi)$ -орбитали.

Таким образом, данные электрохимического окисления, ФЭС, спектроскопии ЯМР и расчетов ясно показывают, что фосфор во фторированных циклических и ациклических фосфитах имеет очень высокий ПИ(n_P), несет значительный эффективный положительный заряд и проявляет наряду со слабыми нуклеофильными хорошо выраженные электрофильные свойства. Из-за особенностей электронных взаимодействий во фторалкоксильной группе отщепление R_F от фосфониевых центров затруднено по сравнению с отщеплением R_H . По этой причине следует ожидать легкого ухода последней в соответствующих нуклеофильных реакциях, т.е. более легкого расщепления связи $P-OR_F$ по сравнению со связью $P-OR_H$. Более легкое отщепление группы CF_3CH_2O по сравнению с CH_3CH_2O отмечено в работе⁵² на примере аминолиза сложных эфиров $RCOOCH_2CF_3$. В этом плане химия фторалкилфосфитов напоминает химию галогенидов Р(III), которая, как известно, в большой степени сводится к реакциям нуклеофильного замещения у атома фосфора. Между тем химия фторалкилфосфитов существенно богаче

и не ограничивается только указанными нуклеофильными реакциями. Различие в поведении фторалкилфосфитов и галогенидов Р(III), имеющих близкие ПИ(n_p), может быть обусловлено различием в гибридизации НЭП фосфора, которая имеет преимущественно *s*-характер в случае галогенидов фосфора и отличается существенным вкладом *p*-характера в случае триалкилфосфитов.^{2,40} Наконец, образование продуктов с фосфорильной группой из фторированных фосфитов должно быть менее выгодным, чем из незамещенных.

III. Синтез фторалкоксипроизводных Р(III)

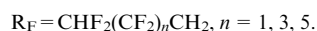
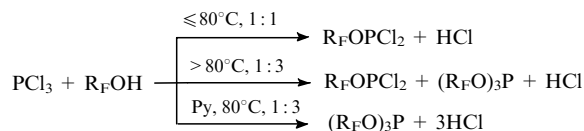
1. Реакции галогенидов Р(III) с фторсодержащими спиртами

Разработаны разнообразные методы синтеза производных Р(III), содержащих фторированные заместители: реакции фосфорилирования фторированных спиртов галогенидами и амидами кислот Р(III), реакции алкоголиза и переаминирования, взаимодействие производных Р(III) с гексафторацетонном и др.

Взаимодействие галогенидов Р(III) с фторированными спиртами — один из наиболее часто используемых подходов к синтезу фторалкилфосфитов. Как мы уже отмечали, фторированные спирты — относительно слабые нуклеофилы. Они имеют более низкую основность по сравнению с обычными спиртами.³¹ Являясь достаточно кислыми ($pK \sim 4 \div 12$),^{53, 54} R_F -спирты, в отличие от R_H -спиртов, с трудом реагируют с хлоридами Р(III). Они отличаются необычной инертностью в реакциях, протекающих через промежуточное образование карбокатионов, что свидетельствует о сильном взаимодействии НЭП кислорода с фторалкильным фрагментом (о «мезомерном» характере связей).⁵⁵ Квантово-химические расчеты,³¹ проведенные для CF_3CH_2OH , $CF_3CH_2O^-$, $(CF_3)_2CHON$, $(CF_3)_2CHON^-$, свидетельствуют об укорочении связи C—O в анионах фторспиртов (по сравнению с R_H -спиртами) и о соответствующем удлинении связей C—F, C—C, а также о возрастании эффективного отрицательного заряда на фрагменте CF_3 , $(CF_3)_2CH$, что интерпретируется как проявление эффекта поля.³¹ Нуклеофильность $(R_FO)_3P$ мало отличается от нуклеофильности PX_3 ($X = Cl, Br$). Этим, вероятно, объясняется индифферентность фторалкилфосфитов к действию галогеноводородов, поэтому в синтезе R_F -фосфитов из PX_3 нет необходимости использовать основания для связывания HX .

Фосфиты на основе фторированных спиртов — трис(2-фторэтил)фосфит и трис(2,2,2-трифторэтил)фосфит — впервые были получены в работах^{56, 57} из PCl_3 .

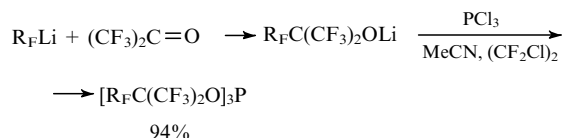
Отмечено, что при взаимодействии PCl_3 с R_F -спиртами линейной структуры образуются в основном триалкилфосфиты и в небольшом количестве R_F -диалкилхлорфосфиты.^{57–59} Дальнейшие исследования^{60–62} показали, что результат зависит от соотношения исходных соединений, условий проведения реакции и катализатора. При 80°C и соотношении $PCl_3 : R_FOH = 1 : 1$ удается выделить дихлорфосфиты, а с повышением температуры возрастает выход триалкилфосфитов. Последние образуются почти количественно, если исходный спирт используется в 2–3-кратном избытке. Нами неоднократно было замечено, что в качестве побочного продукта часто образуется кислый фосфит $(R_FO)_2PNO$, т.е. в незначительной степени (до 10–15%) реакция фторалкилфосфитов с HCl все же идет. Она становится основной в случае 2-фторэтанола, который под действием PCl_3 дает бис(2-фторэтил)фосфит с высоким выходом.⁶³ Добавление катализатора (пиридина) существенно ускоряет реакцию и улучшает выход триалкилфосфита.^{60, 61}



Каталитическая роль пиридина видна на примере получения трис(гексафторизопропил)фосфита (5): при 25°C гексафторизопропанол не реагирует с PCl_3 (1:1), при длительном нагревании фосфит 5 образуется с выходом 70%,⁶⁴ а в присутствии пиридина реакция заканчивается за 2 ч и выход фосфита 5 — практически количественный.⁶⁵ Третичные спирты, такие как $(CF_3)_2MeCOH$, не реагируют с PCl_3 даже при 90°C,⁶⁴ в то время как спирты R_FMe_2COH ($R_F = CF_3$, CHF_2CF_2 , $CHF_2(CF_2)_3$), взятые в соответствующем количестве, взаимодействуют при катализе пиридином с PCl_3 , давая с высокими выходами дихлор- и монохлорфосфиты $Cl_{3-n}P(OCMe_2R_F)_n$ ($n = 1, 2$).⁶⁶ Пентафторфенол реагирует с PCl_3 при нагревании с образованием (в зависимости от соотношения исходных реагентов) преимущественно $C_6F_5OPCl_2$ или смеси $(C_6F_5O)_2PCl$ и $(C_6F_5O)_3P$, причем все три соединения разделяются перегонкой.⁶⁷

Взаимодействию PBr_3 с фторированными спиртами посвящено много работ (см., например,^{57, 68–73}), однако их данные противоречивы. В целом PBr_3 реагирует с фторспиртами легче, чем PCl_3 , но по нескольким направлениям. При соотношении $PBr_3 : R_FOH = 1 : 3$ с высоким выходом образуются фторсодержащие триалкилфосфиты.^{57, 73} Попытки получить бром- и дибромфосфиты были неудачными. Лишь в одной работе⁷² сообщается о получении дибромфосфита $CHF_2(CF_2)_3CH_2OPBr_2$. В случае трифторэтанола и фторалканолов $CH_2F(CH_2)_nOH$ ($n = 1, 2, 5, 7$) образуется значительное количество фторалкилбромида.^{68–71} Такие результаты связаны как с еще большей склонностью бромидов Р(III) по сравнению с хлоридами к диспропорционированию, так и с более эффективным дезалкилированием фторалкилфосфитов под действием HBr . Трис(фторалкил)фосфиты, диалкилхлорфосфиты, -фосфониты и -фосфиниты, а также их фторированные аналоги, несимметричные фторалкилфосфиты и амидофосфиты были получены с высокими выходами по методу А.Е.Арбузова через алколяты спиртов.^{58, 64, 74} Эти реакции протекают гладко и приводят в зависимости от соотношения исходных реагентов к моно-, бис- или трис(фторалкил)фосфатам. Однако и здесь в некоторых случаях имеет место процесс дисмутации, особенно в синтезе фторалкилфосфитов с линейными радикалами.

Обычно в синтезе фторалкилфосфитов используют алколяты лития.^{64, 74–88} Иногда (см., например, работу⁷⁴) алколяты лития предварительно получают из R_FLi ($R_F = CF_2CF_2OCF(CF_3)_2$) и гексафторацетона.



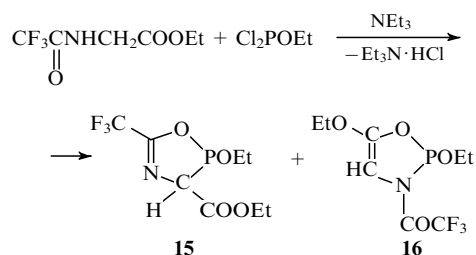
Бис(фторалкил)хлорфосфиты значительно более склонны к диспропорционированию, чем диалкилхлорфосфиты. Тем не менее они были получены в ряде работ из PCl_3 и соответствующих спиртов как в присутствии основания,^{59, 89, 90} так и без него.^{58, 59, 66} Предложены также и другие подходы к синтезу бис(фторалкил)хлорфосфитов: обменная реакция $(CF_3CH_2O)_3P$ с BCl_3 и PCl_3 ,⁵⁸ а также обменные реакции PX_3 с R_F -алколятами лития.^{76, 89}

Фторалкилдиформфосфиты и бис(фторалкил)фторфосфиты получают реакциями PF_3 с R_F -спиртами или R_FOLi и R_FONa ,^{77, 78, 82, 91} фторированием бис(фторалкил)хлор- и фторалкилдиформфосфитов действием SbF_3 .^{81, 92, 93} Синтез

фосфита $(\text{Pr}^i\text{O})_2\text{POCCl}(\text{CCl}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{F})$, содержащего подвижные атомы галогена, описанный в работе⁹⁴, вызывает сомнение из-за присутствия в нем весьма реакционноспособных фрагментов.

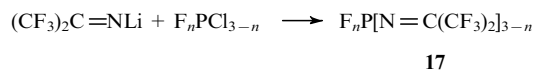
В табл. 3 перечислены ациклические соединения Р(III), полученные фосфорилированием фторированных спиртов или их алколюлятов галогенидами Р(III); здесь же приведены циклические фосфиты, содержащие экзациклический фторалкоксильный заместитель, а также соединения, полученные на основе фторированных диолов и их литиевых производных.^{53, 54, 56–165}

Весьма интересный пример фосфорилирования, приводящий к изомерным фосфоленам **15** и **16**, описан в работе¹⁶⁶. При нагревании 1,3,5-оксазафосфолена (**15**, $\delta_P = 166$ м.д.) превращается в 1,3,2-оксазафосфолена (**16**, $\delta_P = 112$ м.д.).



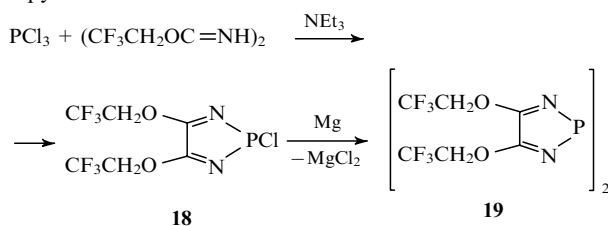
Фосфорилированием калиевой и серебряной солей 2,3,4,5-тетракис(трифторметилмеркапто)пиррола (HetM) действием PCl_3 , PhPCl_2 , Ph_2PCl , PI_3 , PBr_3 получены фторированные гетероциклические амидофосфиты.¹⁶⁷ Het_2PCL , Het_3P , Het_2POEt , $\text{Het}_n\text{PPh}_{3-n}$ ($n = 1, 2, 3$). Химия этих соединений обобщена в работе Вейса.¹⁶⁸

Другим интересным типом фторированных амидов Р(III) являются фосфорилированные производные гексафторацетонимина **17**.¹⁶⁹



$n = 1, 2, 3$.

На основе PCl_3 и $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OC}=\text{NH})_2$ получены 1,3,2-диазафосфолены **18** и **19**, содержащие трифторэтильные группы.¹⁷⁰



2. Реакции перэтерификации, переаминирования, алколюлиза и ацидолиза

Некоторые R_F -фосфиты и амидофосфиты были получены перэтерификацией фосфитов трифторэтанолом.¹⁷¹ Перэтерификация легче протекает в случае производных Р(III) с «кислыми» остатками, в то время как перэтерификация $(\text{MeO})_3\text{P}$ затруднена.¹⁷¹

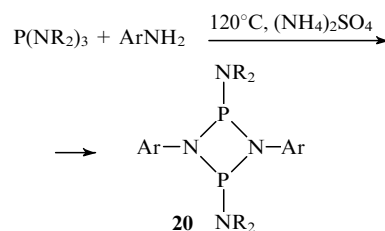
Примеры алколюлиза амидов Р(III) R_F -спиртами немногочисленны (см., работы^{113, 143, 144, 172, 173}). Учитывая, что фторированные спирты являются более кислыми реагентами можно было ожидать облегчения алколюлиза с их участием, благодаря протофильному содействию.¹⁷² Действительно, алколюлиз амидов R_F -спиртами протекает в сравнительно мягких условиях^{113, 173} и в зависимости от соотношения амида Р(III) и R_FOH приводит к полным фосфитам, моно- и диамидофосфитам $\text{P}(\text{OR}_F)_3$, $\text{Et}_2\text{NP}(\text{OR}_F)_2$ и

$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{POR}_F$, где $\text{R}_F = \text{CHF}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2$, $\text{CHF}_2(\text{CF}_2)_{11}\text{CH}_2$, а также к циклическим фосфитам, например к 1,3,2-диоксафосфоринану с экзациклическим заместителем $\text{OCH}_2\text{C}_3\text{F}_7$.¹⁷²

Алколюлиз циклических амидов гексафторизопропанола также протекает в мягких условиях при 20°C в CH_2Cl_2 .^{143, 147}

Взаимодействие тетрафторпропанола с пирокатехин-трифторацетилфосфитом приводит с высоким выходом к соответствующему полному фосфиту.¹⁷⁴

Реакция переаминирования была использована в работе¹⁷⁵ для получения фторированных диазидифосфетидинов **20**.

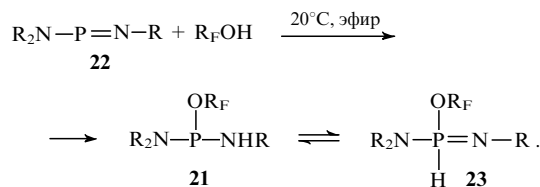


$\text{R} = \text{Et}, \text{Me}$; $\text{Ar} = 2\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $2,4\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $2\text{-CF}_3\text{-4-ClC}_6\text{H}_3$, $2\text{-Me-3-FC}_6\text{H}_3$.

Лишь в одной работе¹⁰⁰ имеются примеры ацидолиза амидов $(\text{R}_F\text{O})_2\text{PNEt}_2$ и $(\text{R}_F\text{O})(\text{R}'_F)\text{PNEt}_2$ ($\text{R}_F = \text{C}_2\text{F}_5$, C_3F_7 , $\text{R}'_F = \text{CF}_3$, C_3F_7) под действием HCl для получения соответствующих R_F -хлорфосфитов.

3. Реакции соединений двухкоординированного фосфора со спиртами

R_F -Фосфиты **21** были синтезированы исходя из соединений двухкоординированного фосфора $\text{R}_2\text{N}-\text{P}=\text{NR}$, (**22**).¹⁷⁶



$\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}, \text{Bu}^t$.

Диамидофосфит **21** находится в равновесии с имидом **23**, устойчивость которого увеличивается, благодаря наличию акцепторной группы R_FO .

4. Реакции производных Р(III) с гексафторацетоном

Реакции производных Р(III) с гексафторацетоном весьма многообразны. Обычно продуктами этих реакций являются соединения с фосфорановой структурой. Поэтому реакции гексафторацетона с хлор-, бром-, пиро- и ацилфосфитами, в которых конечными продуктами являются производные Р(III), представляют особый интерес. Впервые внедрение гексафторацетона по связи $\text{P}-\text{Hal}$ без изменения координации атома фосфора было описано в 1967 г.¹⁰⁴ Образующийся в этой реакции фосфит **24** ($\text{X} = \text{I}$) был восстановлен до соединения **25**.

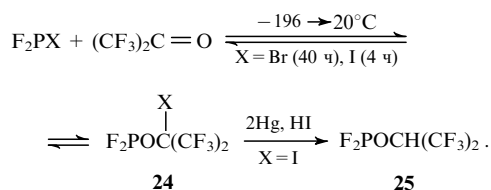


Таблица 3. Ациклические и циклические фторалкилфосфиты.

Соединение	R _F	R (или NR ₂)	R' (или X)	Ссылки
(R _F O) ₃ P	CF ₃ CH ₂	—	—	57, 58, 95
	CHF ₂ (CF ₂) _n CH ₂	—	—	58–61, 73
	(n = 1, 3, 5)			
	CH ₂ FCH ₂	—	—	56
	CF ₃ CF ₂ CH ₂	—	—	59
	CF ₃ (CF ₂) ₂ CH ₂	—	—	59
	C ₆ F ₁₃ CH ₂ CH ₂	—	—	75
	(CF ₃) ₂ CH	—	—	64, 65, 76, 77, 88, 96
	CF ₃ MeCH	—	—	64
	(CF ₃) ₂ CMe	—	—	64
	CF ₃ CMe ₂	—	—	64
	(CF ₃) ₂ C(CN)	—	—	78, 79
	(CF ₃) ₂ CFO(CF ₂) ₂ C(CF ₃) ₂	—	—	74
	(ClCF ₂) ₂ C(CN)	—	—	80
	C ₆ F ₅ CH ₂	—	—	97
	C ₆ F ₅	—	—	67, 92, 98
(R _F O) ₂ PCl	CF ₃ CH ₂	—	—	58, 99
	CHF ₂ CF ₂ CH ₂	—	—	58, 59, 89, 90
	CF ₃ CF ₂ CH ₂	—	—	59, 100
	CF ₃ (CF ₂) ₂ CH ₂	—	—	59, 100
	(CF ₃) ₂ CH	—	—	64, 76, 81
	CHF ₂ CF ₂ CMe ₂	—	—	66
	(CF ₃) ₂ CMe	—	—	64
	CF ₃ CMe ₂	—	—	64
	C ₆ F ₅	—	—	67
R _F OPCl ₂	CHF ₂ (CF ₂) _n CH ₂	—	—	58, 60–62
	(n = 1, 3, 5)			
	CF ₃ CH ₂	—	—	64
	(CF ₃) ₂ CH	—	—	64
	(CF ₃) ₂ CMe	—	—	64
	CF ₃ CMe ₂	—	—	64
	CHF ₂ (CF ₂) ₃ CMe ₂	—	—	66
	CF ₃ CEt ₂	—	—	66
	CHF ₂ CF ₂ CMe ₂	—	—	67
	C ₆ F ₅	—	—	67
	MeOOC(CF ₃) ₂	—	—	79
	Cl ₂ POCH ₂ (CF ₂) _n CH ₂	—	—	101
	(n = 2, 3)			
	(CF ₃) ₂ CHCH ₂	—	—	102
(R _F O) ₂ PF	(CF ₃) ₂ CH	—	—	81
	(CF ₃) ₂ C(CN)	—	—	78
	C ₆ F ₅	—	—	103
R _F OPF ₂	CF ₃ CH ₂	—	—	91
	(CF ₃) ₂ CH	—	—	77, 103, 104
	CHF ₂ (CF ₂) ₃ CH ₂	—	—	92
	CHF ₂ CF ₂ CH ₂	—	—	93
	(CF ₃) ₂ C(CN)	—	—	82
	C ₆ F ₅	—	—	103
	(CF ₃) ₂ CH	—	—	104
	(CF ₃) ₂ Cl	—	—	104
	(CF ₃) ₂ CBr	—	—	104
R _F OPBr ₂	CH ₂ F(CF ₂) ₃ CH ₂	—	—	73, 92
R _F OP(OR) ₂	CH ₂ FCH ₂	Et	—	63
	CHF ₂ CF ₂ CH ₂	Et	—	105
	FSO ₂ CF(CF ₃)CCl(CCl ₃)	Pr ⁱ	—	94
	C ₄ F ₉ C≡CCH ₂	Et	—	106
	C ₄ F ₉ C≡CCHMe	Et	—	106
	EtOOCCH=CCF ₃	Et	—	107
	MeC(O)CH=CCF ₃	Et	—	108
	Bu ^t C(O)CH=CCF ₃	Et	—	108
	PhN=CCF ₃	Et	—	109
	(CF ₃) ₂ CH	Ph	—	110
	CHF ₂ (CF ₂) ₃ CH(NHCOOEt)	Et	—	111

Таблица 3 (продолжение).

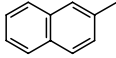
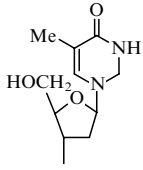
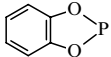
Соединение	R _F	R (или NR ₂)	R' (или X)	Ссылки
R _F OP(OR)(OR')	CHF ₂ CF ₂ CH ₂	4-(4-PhNHC ₆ H ₄)C ₆ H ₄		112
(R _F O) ₂ POR	CH ₂ FCH ₂	Et	—	63
	CHF ₂ CF ₂ CH ₂	Et	—	113
	EtOOCCH = CCF ₃	Et	—	108
	(CF ₃) ₂ CH	Pr ⁱ	—	88, 114
	(CF ₃) ₂ CH	Ph	—	110
(R _F O) ₂ PNR ₂	C ₂ F ₅ CH ₂	Et	—	100, 115
	C ₂ F ₅ CH ₂	H	—	100
	CF ₃ CH ₂	Me ₃ Si	—	83
	CHF ₂ CF ₂ CH ₂	Me ₃ Si	—	116
	CHF ₂ CF ₂ CH ₂	N = C = O	—	89, 117
	CHF ₂ CF ₂ CH ₂	N = C(Ph)OMe	—	89, 117
	CHF ₂ CF ₂ CH ₂	N = C(Ph)OEt	—	89, 117
	C ₃ F ₇ CH ₂	Et	—	100
	C ₃ F ₇ CH ₂	H	—	100
	(CF ₃) ₂ CH	H	—	84
	(CF ₃) ₂ CH	NHMe	—	84
	(CF ₃) ₂ CH	NHBu ^t	—	84
	(CF ₃) ₂ CH	Me	—	118
	(CF ₃) ₂ CH	Et	—	118
	(CF ₃) ₂ CH	Me ₃ Si	—	118
	(CF ₃) ₂ CH		—	118
(R _F O)(R'O)PNR ₂	(CF ₃) ₂ CHCH ₂	Pr ⁱ		102
	Et ₂ N(EtO)POCH ₂ (CF ₂) ₃ CH ₂	Et	Et	100, 119
(RO) ₂ PN(R _F) ₂	3-CF ₃ C ₆ H ₄	Et	—	120
(RO) ₂ PNR _F R'	3-CF ₃ C ₆ H ₄	Et		120
(R _F O)P(Cl)NR ₂	(CF ₃) ₂ CHCH ₂	Pr ⁱ	—	102
(R _F O)P(NR ₂) ₂	EtOOCCH = C(CF ₃)	Et	—	108
	(CF ₃) ₂ CH	Pr ⁱ	—	121
	CHF ₂ (CF ₂) ₃ CH(NHCOOEt)	Et	—	111
(R _F O)PRX	(CF ₃) ₂ CH	Me	(CF ₃) ₂ CHO	87, 122
	CF ₃ CH ₂	Me	CF ₃ CH ₂ O	105, 123
	CHF ₂ (CF ₂) _n CH ₂	Me	CHF ₂ (CF ₂) _n CH ₂ O	124
	(n = 1, 3)		(n = 1, 3)	
	C ₂ F ₅ CH ₂	CF ₃	NEt ₂	115
	CF ₃ CH ₂	CF ₃	CF ₃ CH ₂ O	125
	CHF ₂ (CF ₂) _n CH ₂	CF ₃	CHF ₂ (CF ₂) _n CH ₂ O	126
	(n = 1, 3)		(n = 1, 3)	
	CHF ₂ (CF ₂) _n CH ₂	C ₂ F ₅	CHF ₂ (CF ₂) _n CH ₂ O	126
	(n = 1, 3)		(n = 1, 3)	
	C ₂ F ₅ CH ₂	CF ₃	NH ₂ , NEt ₂ , Cl	100, 115
	C ₂ F ₅ CH ₂	C ₂ F ₅	NH ₂ , NEt ₂ , Cl	100, 115
	C ₂ F ₅ CH ₂	C ₃ F ₇	NH ₂ , NEt ₂ , Cl	100, 115
	C ₃ F ₇ CH ₂	CF ₃	NH ₂ , NEt ₂ , Cl	100, 115
	C ₃ F ₇ CH ₂	C ₂ F ₅	NH ₂ , NEt ₂ , Cl	100, 115
	C ₃ F ₇ CH ₂	C ₃ F ₇	NH ₂ , NEt ₂ , Cl	100, 115
	CF ₃ CH ₂	Et	CF ₃ CH ₂ O	125
	CF ₃ CH ₂	CCl ₃	CF ₃ CH ₂ O	125
	CHF ₂ CF ₂ CH ₂	Et	CHF ₂ CF ₂ CH ₂ O	105
	CHF ₂ (CF ₂) ₅ CH ₂	Et	CHF ₂ (CF ₂) ₅ CH ₂ O	105
	CHF ₂ (CF ₂) ₃ CH ₂	Et	CHF ₂ (CF ₂) ₃ CH ₂ O	124
	(CF ₃) ₂ CH	Et	(CF ₃) ₂ CHO	86

Таблица 3 (продолжение).

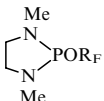
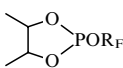
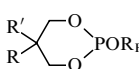
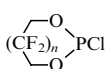
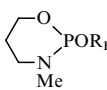
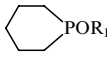
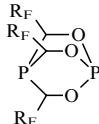
Соединение	R _F	R (или NR ₂)	R' (или X)	Ссылки
(R _F O)PRX	C ₄ F ₉ CH ₂	CH ₂ =CH	C ₄ F ₉ CH ₂ O	127
	C ₄ F ₉ CH ₂	CH ₂ ClCH ₂	C ₄ F ₉ CH ₂ O	127
	CHF ₂ (CF ₂) ₂ CH ₂	CH ₂ =CH	CHF ₂ (CF ₂) ₂ CH ₂ O	127
	CHF ₂ (CF ₂) ₂ CH ₂	CH ₂ ClCH ₂	CHF ₂ (CF ₂) ₂ CH ₂ O	127
	CHF ₂ CF ₂ CH ₂	EtOCH=CH	CHF ₂ CF ₂ CH ₂ O	128
	CF ₃ CH ₂	Ph	F	129
	(CF ₃) ₂ CH	Ph	F	87, 129, 130
	C ₃ F ₇ CH ₂ CH ₂	Ph	C ₃ F ₇ CH ₂ CH ₂ O	131
	CF ₃ CH ₂	Ph	CF ₃ CH ₂ O	95, 105, 123, 132, 133
	CHF ₂ CF ₂ CH ₂	Ph	CHF ₂ CF ₂ CH ₂ O	105
	(CF ₃) ₂ CH	Ph	(CF ₃) ₂ CHO	81, 87, 96
	(CF ₃) ₂ CH	Bu ^t	F	81, 130
	(CF ₃) ₂ CH	Bu ^t	Cl	81
	(CF ₃) ₂ CH	Bu ^t	Me	130
	(CF ₃) ₂ CH	C ₆ F ₅	(CF ₃) ₂ CHO	81
	(CF ₃) ₂ CH	Me	Me	87, 122
	(CF ₃) ₂ CH	CF ₃	CF ₃	81, 87
	(CF ₃) ₂ CH	Et	Et	86
	(CF ₃) ₂ C(CN)	CF ₃	CF ₃	134
	(CF ₃) ₂ CH	Ph	Ph	96, 135
	CHF ₂ CF ₂ CH ₂	Ph	Ph	136
	CF ₃ CH ₂	—	O	137, 140
	CF ₃ CH ₂	—	S	137, 140
	CF ₃ CH ₂	—	NMe	137, 140
	(CF ₃) ₂ CH	—	O	96, 135
	(CF ₃) ₂ CH	—	S	96, 135
	(CF ₃) ₂ CH	—	NMe	96, 135
	CHF ₂ CF ₂ CH ₂	—	O	138, 139
	EtOOCCH=CCF ₃	—	O	107, 108
	CF ₃ CH ₂	—	—	137, 140
	(CF ₃) ₂ CH	—	—	137, 140
	CHF ₂ CF ₂ CH ₂	—	—	138, 139
	CHF ₂ CF ₂ CH ₂ O	—	—	138
	CF ₃ CH ₂ O	—	—	141
	(CF ₃) ₂ CHO	—	—	141
	C ₃ F ₇	—	—	119
	(CF ₃) ₂ CH	Bu ^t	H	141–143
	(CF ₃) ₂ CH	Ph	H	143
	(CF ₃) ₂ CH	Me	Me	141, 142
 (n = 2, 4)	—	—	—	101
	CF ₃ CH ₂	—	—	144
	CF ₃ CH ₂	—	—	145
	(CF ₃) ₂ CH	—	—	145
	CF ₃	—	—	146
	CHF ₂ CF ₂	—	—	146
	CHF ₂ (CF ₂) ₃	—	—	146

Таблица 3 (продолжение).

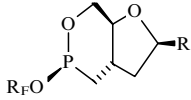
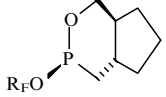
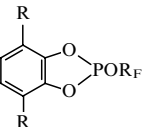
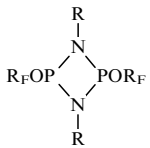
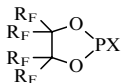
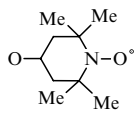
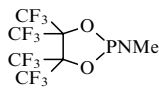
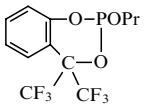
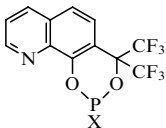
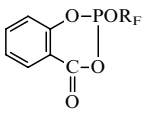
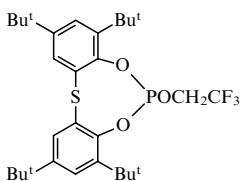
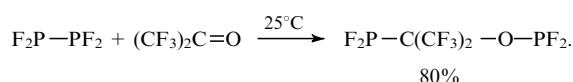
Соединение	R _F	R (или NR ₂)	R' (или X)	Ссылки
	(CF ₃) ₂ CH	H	—	143, 147
	(CF ₃) ₂ CH	тимин-1-ил	—	143, 147
	(CF ₃) ₂ CH	—	—	143
	(CF ₃) ₂ CH	H	—	148
	CF ₃ CH ₂	H	—	37
	CHF ₂ CF ₂ CH ₂	H	—	138
	CHF ₂ (CF ₂) ₃ CH ₂	H	—	148
	CHF ₂ (CF ₂) ₃ CH ₂	H	—	149
	C ₆ F ₅	H	—	148, 149
	CF ₃ CH ₂	Bu ^t	—	150
	CF ₃ CH ₂	Bu ^t	—	151 – 153
	CF ₃ C(O)	Bu ^t	—	151 – 153
	(CF ₃) ₂ CH	Bu ^t	—	151 – 153
	—CH ₂ (CF ₂) _n CH ₂ — (n = 2, 3)	Bu ^t	—	153
	CF ₃	—	NEt ₂	154, 155
	CF ₃	—	OEt	154
	CF ₃	—	NH ₂	155, 156
	CF ₃	—	NMe ₂	155
	CF ₃	—	NHBu ^t	155
	CF ₃	—	NH(SiMe ₃)	155
	CF ₃	—	N(SiMe ₃) ₂	155
	CF ₃	—	F	157 – 159
	CF ₃	—	Cl	158
	CF ₃	—	Br	158
	CF ₃	—	(CF ₃) ₂ CHO	157, 160
	CF ₃	—	Me ₃ SiO	160
	CF ₃	—	CF ₃ COO	160
	CF ₃	—	I	160
	CF ₃	—	H	160
	CF ₃	—		161
	CF ₃	—		162
	—	—	—	163
	—	—	EtO	164
	—	—	Et ₂ N	164
	(CF ₃) ₂ CH	—	—	37, 103
	CHF ₂ CF ₂ CH ₂	—	—	165
	CHF ₂ (CF ₂) ₃ CH ₂	—	—	103
	C ₆ F ₅	—	—	165

Таблица 3 (окончание).

Соединение	R _F	R (или NR ₂)	R' (или X)	Ссылки
	—	—	—	150

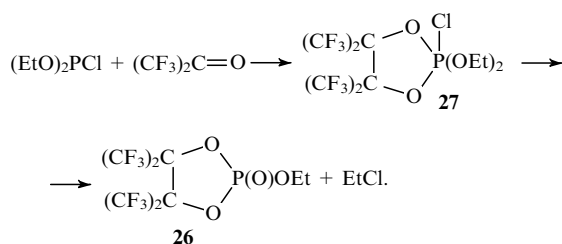
Позднее на примере тетрафтордифосфина было показано, что гексафторацетон может также внедряться в связь P—P.¹⁷⁷



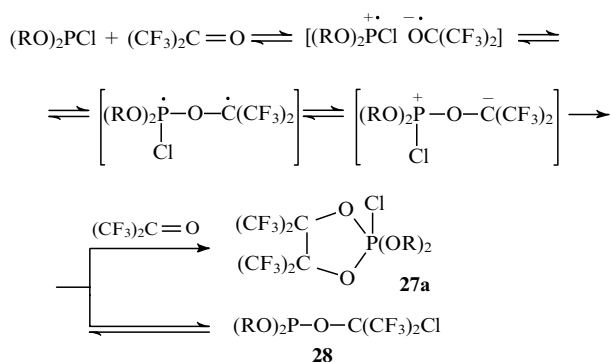
В реакции дифосфинов Me_2PPMe_2 , $\text{Me}(\text{Bu}^t)\text{PPMe}(\text{Bu}^t)$ с гексафторацетоном образуется целая гамма соединений из-за неустойчивости первоначально возникающих фосфинитов $\text{R}_2\text{PC}(\text{CF}_3)_2\text{OPR}_2$.¹⁷⁸

Реакции фосфинов, имеющих связь P—H, с гексафторацетоном рассмотрены в обзорных работах^{179, 180}.

Взаимодействие хлорфосфитов с $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$ впервые было описано Кнунянцем и сотр.¹⁸¹, которые получили σ^4 -диоксафосфолан **26**.

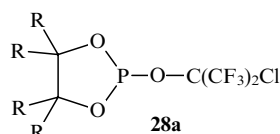


Позднее реакции диалкилхлорфосфитов с $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{O}$ были исследованы более подробно в работах^{182, 183}. Было показано, что при -40°C почти количественно образуются продукты внедрения **28**, а при повышении температуры до 20°C образуется смесь продуктов **26–28**.



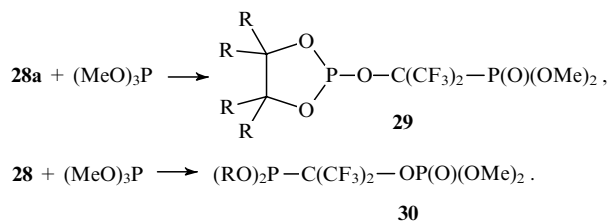
Предполагается, что первый реакционный акт включает одноэлектронный перенос от фосфита к кетону, т.е. реализуется радикальный механизм.[†] При введении в реакцию с

гексафторацетоном циклических хлорфосфитов получают только продукты внедрения **28a**, которые более устойчивы, чем фосфиты **28**.

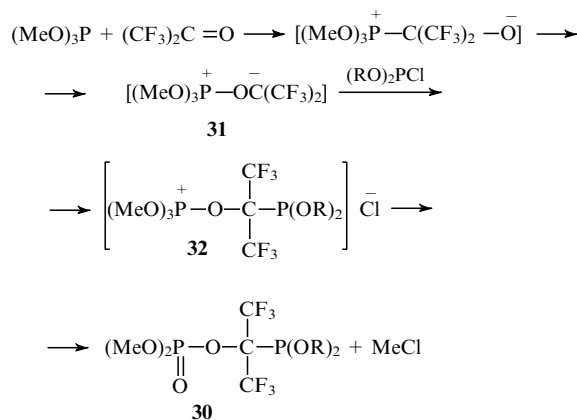


R = H, Me.

Фосфиты **28a**, как полагают авторы цитируемых работ, реагируют с триметилфосфитом по реакции Арбузова, образуя соединение **29**, а фосфиты **28** дают соединения **30**.

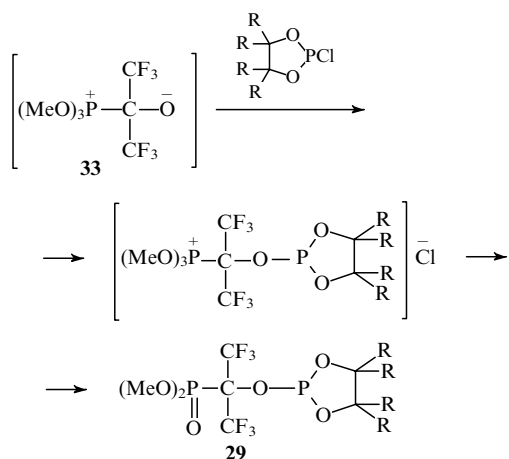


По нашему мнению, продукты **30** не могут быть получены из фосфита **28**. Внимательный анализ экспериментальной части работы¹⁸² подтверждает нашу точку зрения. По-видимому, первой стадией реакции является взаимодействие гексафторацетона с более нуклеофильным триметилфосфитом, образующийся в результате этого взаимодействия биполярный ион P^+OC^- (**31**) реагирует как C-нуклеофил с $(\text{RO})_2\text{PCl}$, давая соль **32**, отщепление от которой MeCl приводит к фосфониту **30**.

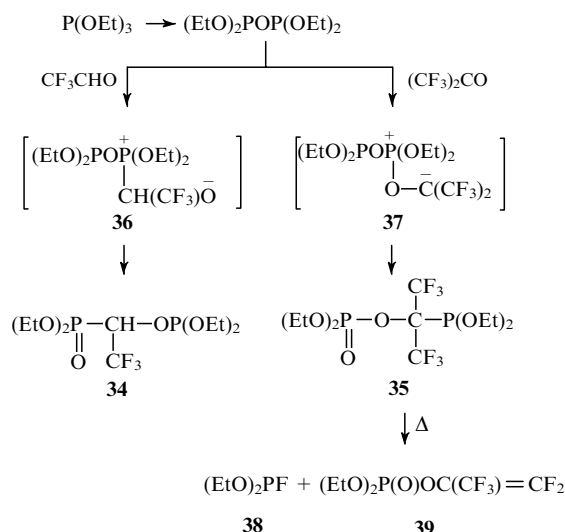


Учитывая более высокую электрофильность циклических хлорфосфитов по сравнению с ациклическими, логично допустить, что они успевают «перехватить» биполярный ион P^+CO^- :

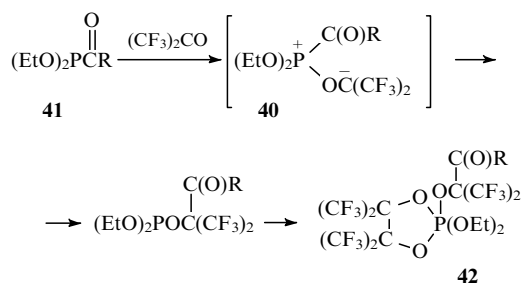
[†] Предложенный механизм взят из материалов лекции проф. Рошенталера, прочитанной в Таллине в 1989 г. Более подробных сведений не опубликовано.



Представленная здесь трактовка механизма образования соединений **29** и **30**, подтверждается, с нашей точки зрения, данными авторов работы¹⁸⁴, которые показывают, что гексафторацетон и фтораль в реакции с триэтилфосфитом образуют разные по характеру замещения у атома фосфора соединения **34**, **35**, поскольку миграция группы $\text{P}(\text{OEt})_2$ происходит в различных биполярных ионах **36**, **37**. Термолиз соединения **35** приводит к фторфосфиту **38** и винилфосфату **39**.

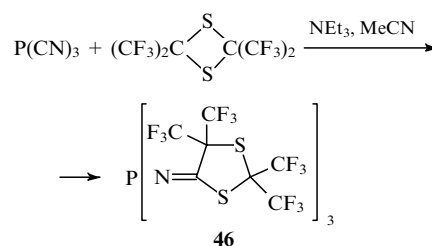
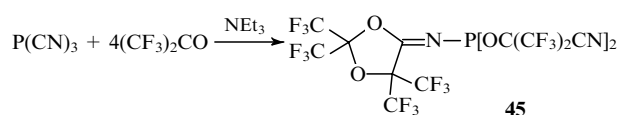
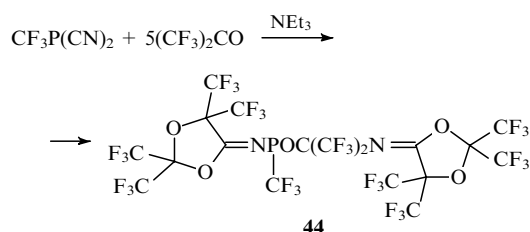
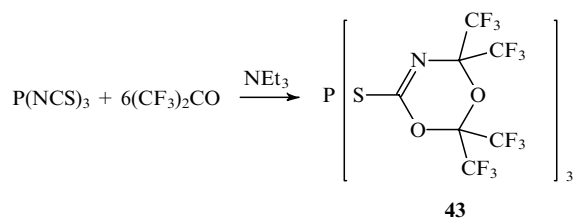


По-видимому, по такому же пути идет реакция ацилфосфонита $(\text{EtO})_2\text{PC}(\text{O})\text{R}$ ($\text{R} = \text{Pr}^i, \text{Bu}^t, \text{OMe}$) с гексафторацетоном.¹⁸⁵ Если последний взять в избытке, то образуется σ^5 -1,3,2-диоксафосфолан **42**.



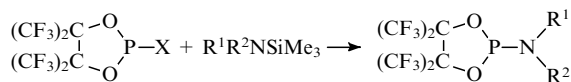
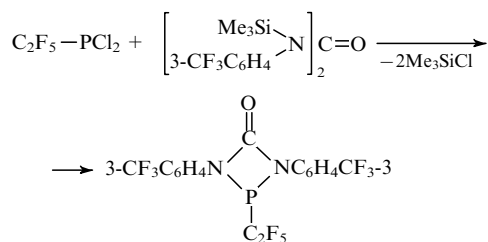
Сложные фосфиты **43–45**, включающие гетероциклические фрагменты, были получены из гексафторацетона и фосфинов, содержащих группировки $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ и $\text{C}\equiv\text{N}$.^{186–188} Отмечено, что при взаимодействии указанных реагентов происходит изомеризация изотиоцианатной группы в тиоцианатную, а нитрильной — в изонитрильную.

Строение соединения **43** ($\delta_{\text{P}} = 89.3$ м.д.) доказано методом РСА.¹⁸⁸ Аналогичным образом реагирует димер гексафтортиоацетона с $\text{P}(\text{CN})_3$.¹⁸⁹

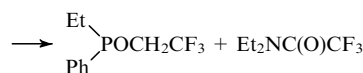


5. Другие подходы к синтезу фторалкоксофторалкиламинопроизводных Р(III)

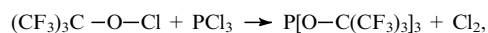
Амидо- и аминоксифиты получают взаимодействием силилированных амидов и аминов с хлоридами Р(III):^{155, 188, 190}



Реакции аминоксифинов с R_F -эфирами перфторкарбоновых кислот протекают с сохранением конфигурации атома фосфора.¹⁹¹



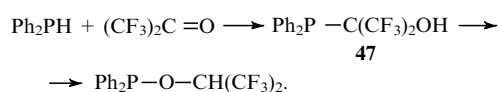
Взаимодействие трихлорида фосфора с перфтор-*трет*-бутилгипохлоритом сопровождается образованием трис(перфтор-*трет*-бутил)фосфита¹⁹²



причем выделяющийся хлор не реагирует с фосфином. Попытки использовать этот подход для получения $(\text{CF}_3\text{O})_3\text{P}$ из CF_3OCl и PCl_3 оказались безуспешными, так как в этом случае CF_3OCl выступает в качестве фторирующего агента, превращаясь в очень устойчивый COF_2 .¹⁹²

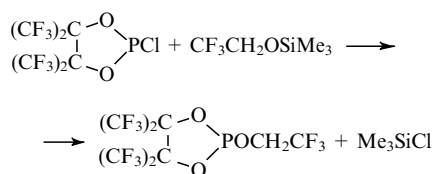
Методом масс-спектрометрии среди продуктов реакции были обнаружены соединения $(\text{CF}_3\text{O})_3\text{PO}$, $(\text{CF}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ и $(\text{CF}_3\text{O})\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$. Выделить какие-либо производные P(III) или зафиксировать не удалось.

Помимо перечисленных выше реакций для получения фторированных фосфинов используется также перегруппировка $\text{PCO} \rightarrow \text{POC}$ в ряду α -гидроксифосфинов. Впервые такое превращение описано в 1974 г. для (1-гидроксиперфторизопропил)дифенилфосфина (**47**) — продукта реакции дифенилфосфина с гексафторацетоном.¹⁷⁷



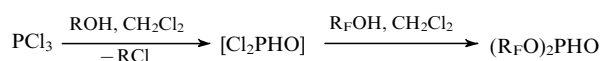
Оказалось, что перегруппировку фосфина **47** эффективно катализируют третичные фосфины, причем, чем выше нуклеофильность фосфина, тем быстрее осуществляется перегруппировка. На возможность протекания такого же превращения для продуктов реакции бис(*трет*-бутил)фосфина и *трет*-бутилметилфосфина с гексафторацетоном указано в сообщении¹⁹³, однако более подробных сведений опубликовано не было.

В работе¹⁶⁰ было предложено использовать для синтеза фторалкилфосфитов $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$. Соответствующий фосфолан получен с хорошим выходом.



6. Бис(фторалкил)фосфиты

Классический способ получения диалкилфосфитов — реакция хлоридов P(III) со спиртами — на фторсодержащие диалкилфосфиты не распространяется. Исключением является лишь описанная в работе⁶³ реакция хлоридов P(III) с $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Синтез фосфитов, содержащих большее число атомов фтора, указанным методом невозможен из-за трудности отщепления фторированного алкила. В этой связи были разработаны не прямые подходы к синтезу бис(фторалкил)фосфитов из $\text{R}_\text{F}\text{OH}$ с PCl_3 . Так, бис(фторалкил)фосфиты были получены взаимодействием PCl_3 с $\text{R}_\text{F}\text{OH}$ в присутствии метанола¹⁹⁴ или *трет*-бутанола



$\text{R} = \text{Me}, \text{Bu}^t$; $\text{R}_\text{F} = \text{HCF}_2(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2$ ($n = 1, 3, 5$),¹⁹⁴ CF_3CH_2 ,^{195–198}

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2$,¹⁹⁸ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$,¹⁹⁸ $(\text{CF}_3)_2\text{CH}$ ^{199–201}

(последнюю реакцию проводят либо в метилхлориде,^{195–201} либо без растворителя¹⁹⁷).

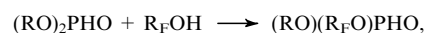
Недавно было показано,²⁰² что бис(фторалкил)фосфиты можно легко получать из PCl_3 и $\text{R}_\text{F}\text{OH}$ в присутствии воды по методу, предложенному в работе²⁰³.



$\text{R}_\text{F} = \text{CHF}_2(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2$ ($n = 1, 3$), CF_3CH_2 , $(\text{CF}_3)_2\text{CH}$.

При синтезе бис(гексафторизопропил)фосфита необходимо избегать избытка фторированного спирта, поскольку последний легко образует довольно прочный аддукт — $[(\text{CF}_3)_2\text{CHO}]_2\text{PHO} \cdot \text{HOCH}(\text{CF}_3)_2$.²⁰²

В работах^{204, 205} бис(фторалкил)фосфиты и алкилфторалкилфосфиты предложено получать перэтерификацией алкилфосфитов в присутствии H_3PO_4 при 110–160°C.



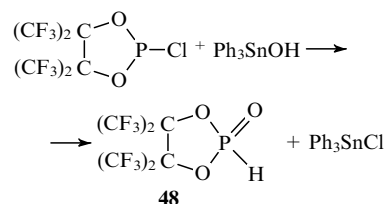
$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$; $\text{R}_\text{F} = \text{CHF}_2(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2$;



$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$; $\text{R}_\text{F} = \text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{CH}_2$.

Несимметричный фосфит $(\text{R}_\text{F}\text{O})(\text{EtO})\text{PHO}$ был недавно получен взаимодействием тетрафторпропилдихлорфосфита ($\text{R}_\text{F} = \text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$) с двумя эквивалентами этанола.²⁰⁶

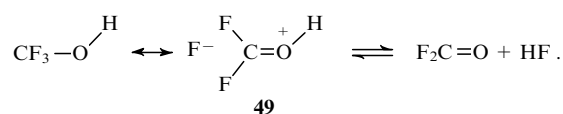
Взаимодействие $[\text{CHF}_2(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{O}]_3\text{P}$ ($n = 1, 3, 5$) с CF_3COOH ⁶² и H_3PO_4 ²⁰⁷ также приводит к бис(фторалкил)фосфитам с хорошими выходами. Перфторпинаконфосфит (**48**) был получен реакцией соответствующего хлорида с Ph_3SnOH ;¹⁶⁰ это соединение, несмотря на присутствие сильного акцептора в молекуле, существует в P(IV)-оксоформе:



7. Перфторалкилфосфиты, -тиофосфиты, -амидофосфиты и родственные соединения

а. Перфторалкилфосфиты

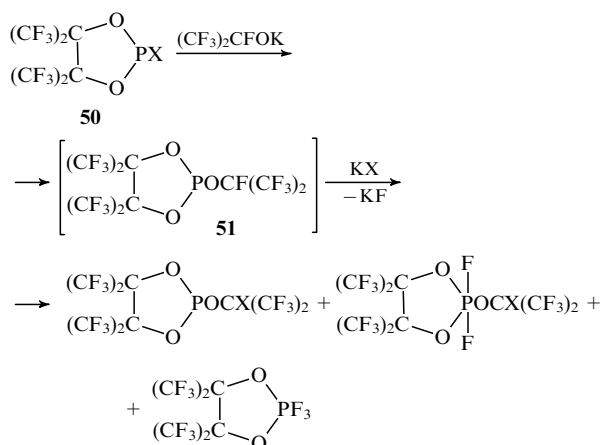
Все рассмотренные выше фторалкилсодержащие фосфиты и их производные содержали атом фтора в γ -положении к атому P(III). Нами не найдено в литературе ни одного примера, где бы в производном P(III) присутствовал фрагмент POCF_3 или POCF_2 , хотя попытки получить такие соединения предпринимались.^{192, 208, 209} Аналогичное производное бора $\text{B}(\text{OCF}_3)_3$ удалось синтезировать, но оно было устойчиво лишь при температуре ниже -20°C .²¹⁰ Большая стабильность $\text{B}(\text{OCF}_3)_3$ по сравнению с $\text{P}(\text{OCF}_3)_3$ связана с акцепторной природой атома бора, уменьшающего ($n_\text{O} - \sigma_{\text{CF}}^*$)-сопряжение благодаря конкурентному ($\pi_\text{B} - n_\text{O}$)-взаимодействию. Фторспирты, содержащие атом F в α -положении к OH-группе, неустойчивы и легко элиминируют HF, что связано с образованием термодинамически стабильных ацилфторидов. Так, спирт CF_3OH разлагается при температуре 20°C .



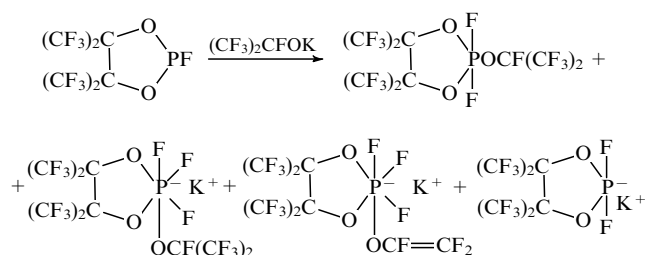
Вклад мезомерной формы **49** в структуру CF_3OH очень велик из-за весьма эффективного ($n_{\text{O}}-\sigma_{\text{CO}}^*$)-сопряжения.²¹¹ Введение атома Р(III) привело бы к еще большей дестабилизации системы $\text{CF}_3-\text{O}-\text{P}$ за счет дополнительного смещения электронной плотности от атома фосфора по механизму ($n_{\text{P}}-\sigma_{\text{CO}}^*$)-сопряжения, при этом образование продуктов со связью $\text{P}-\text{F}$, наоборот, термодинамически выгодно, поскольку эта связь одна из самых прочных.

По своим электронным эффектам группа OCF_3 близка к SCF_3 и Cl ,²¹² но является более сильным σ -акцептором. Введение сильных акцепторов к атому кислорода весьма эффективно стабилизирует фрагмент CF_3O . Так, соединения CF_3OF , CF_3OOF , CF_3OOCF_3 , $\text{CF}_2(\text{OF})_2$, $\text{CF}_3\text{OOOCF}_3$ устойчивы.^{213, 214}

В работе²⁰⁹ была исследована реакция перфторпинакон-галогенфосфитов **50** с солями $(\text{CF}_3)_2\text{CFOM}$ [$\text{M} = \text{K}, \text{Cs}, (\text{Me}_2\text{N})_3\text{Si}$] с целью получения перфторалкилфосфитов **51**, содержащих атом F в β -положении к атому Р. Оказалось, что последние крайне неустойчивы и при действии солей KX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) легко обменивают атом фтора на X.



Для перфторпинаконфторфосфита **50** ($\text{X} = \text{F}$) наблюдается образование целой гаммы продуктов фторирования:

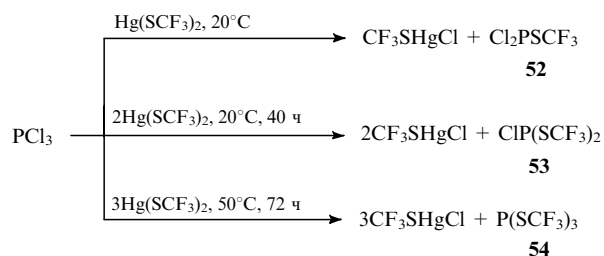


Авторы работы²⁰⁹ связывают это с радикальными процессами, протекающими в системе $\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OPF} + (\text{CF}_3)_2\text{CFO}^-$.

Перфторалкилпероксифосфины $\text{CF}_3\text{OOP}(\text{CF}_3)_2$, $(\text{CF}_3\text{OO})_2\text{PCF}_3$ постулировались в работе²¹⁵ как промежуточные частицы при окислении $\text{P}(\text{CF}_3)_3$ кислородом, однако они не были зафиксированы спектральными методами.

6. Перфторалкилтио- и перфторалкилселенофосфиты

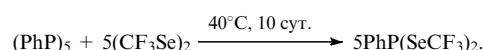
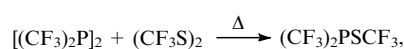
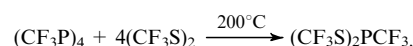
В отличие от перфторалкилфосфитов, их фторированные тио- и селеноаналоги более устойчивы. Впервые производные **52–54** были получены в 1960 г.²¹⁶ обменными реакциями из соединений $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ и PCl_3 :



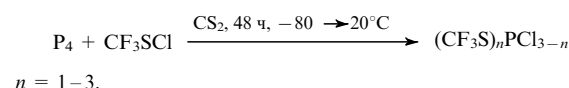
Продукты **52–54** — жидкости, разделяющиеся перегонкой при обычном давлении. В спектре ЯМР ^{31}P им соответствуют кватер ($\delta_{\text{P}} = 194.4$ м.д., $^3J_{\text{PF}} = 24$ Гц), септет ($\delta_{\text{P}} = 143$ м.д., $^3J_{\text{PF}} = 22$ Гц) и децет ($\delta_{\text{P}} = 85$ м.д., $^3J_{\text{PF}} = 20$ Гц) соответственно.²¹⁷

Аналогичным образом были синтезированы $\text{CF}_3\text{SP}(\text{CF}_3)_2$,^{218, 219} $\text{CF}_3\text{SeP}(\text{CF}_3)_2$,²¹⁸ CF_3SPF_2 ,²²⁰ CF_3SePF_2 ,²²¹ $\text{PhP}(\text{SeCF}_3)_2$,²²² $(\text{CF}_3\text{Se})_2\text{P}-\text{P}(\text{SeCF}_3)_2$,²²² $\text{P}(\text{SeCF}_3)_3$,²²² $\text{PhP}(\text{SCF}_3)_2$.²²³ В качестве исходных соединений использовали соответствующие иодиды фосфора. Для синтеза селенидов применяли $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$. В спектре ЯМР ^{31}P фосфиту $\text{P}(\text{SeCF}_3)_3$ соответствует децет с $\delta_{\text{P}} = 65$ м.д. ($^3J_{\text{PF}} = 14.9$ Гц).²²⁰ Это соединение неустойчиво, при его распаде выделяется $\text{CF}_3\text{SeSeCF}_3$ и образуется полимер. В работе²²⁴ описаны также спектры ЯМР ^{19}F , ^{31}P фосфинита $(\text{CF}_3)_2\text{PSCF}_3$.

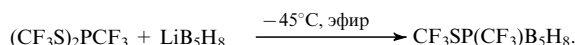
В дальнейшем для синтеза фторированных тио- и селенофосфитов было разработано несколько подходов. Так, для синтеза CF_3E -производных Р(III), в которых $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$, предложено использовать реакцию полифосфинов с CF_3SSCF_3 ^{225, 226} и $\text{CF}_3\text{SeSeCF}_3$.²²²



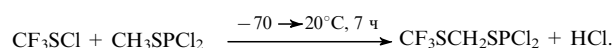
Фторированные тиофосфины были получены взаимодействием $\text{R}_\text{F}\text{SCl}$ с белым фосфором.²¹⁷



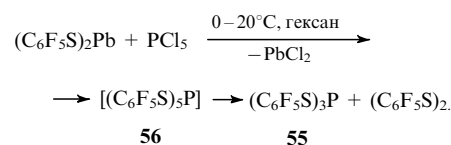
В работах^{225, 226} описано получение борорганического производного тиофосфина.



Реакция трифторметансульфенилхлорида с метилтиодихлорфосфитом происходит по заместителю CH_3S .²²⁷



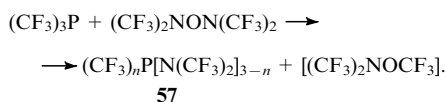
Взаимодействие PCl_5 с $(\text{C}_6\text{F}_5\text{S})_2\text{Pb}$ является еще одним необычным подходом к синтезу тиофосфитов. Этим способом был получен трис(пентафторфенилтио)фосфит (**55**).^{97, 228} Первоначально образующийся в этой реакции фосфоран **56** крайне неустойчив и распадается до фосфита **55** и дисульфида.



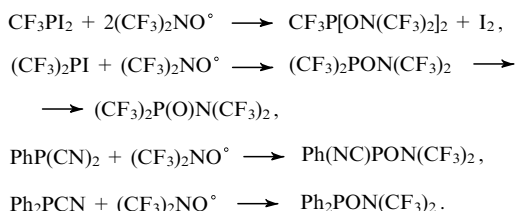
Химия CF_3E -производных P(III) разработана слабо. Изучены реакции с S_8 ,^{219, 223, 229} EtOH ,²¹⁶ $\text{CF}_n\text{Cl}_{3-n}\text{SCl}$ ($n = 1, 2, 3$),²¹⁷ окисление фосфита **54**.²²⁹ В работах^{230, 231} синтезированы комплексы перфторалкилзамещенных фосфитов $(\text{CF}_3)_2\text{PECF}_3$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) с карбонилами молибдена и марганца.

в. Перфторалкиламидофосфиты

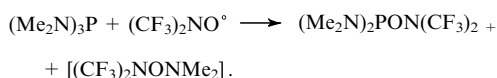
Перфторалкиламинофосфины **57** ($n = 1, 2, 3$) получены обменными реакциями трис(трифторметил)фосфина с $[(\text{CF}_3)_2\text{N}]_2\text{O}$.^{232–234}



В работах^{235–239} исследовано взаимодействие устойчивого радикала бис(трифторметил)нитроксила с производными E(III) ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$). Соединения P(III) получены лишь при использовании в качестве исходных соединений гидридов,²³⁵ иодидов^{236, 237} и цианидов²³⁸ фосфора. Предполагается, что реакции протекают по радикальному механизму.



Из гексаметилтриамидофосфита и бис(трифторметил)нитроксила получается фосфит $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PON}(\text{CF}_3)_2$.²⁴⁰



Аналогичные соединения мышьяка и сурьмы более устойчивы, чем соединения фосфора.^{239, 241}

Другие перфторалкильные и производные азота, например $(\text{CF}_3)_2\text{NONO}$, CF_3NO , не только внедряются в связь CF_3-P , но и окисляют образующиеся соединения до производных P(V).^{241–243} Бис(трифторметил)фосфин присоединяется к CF_3NO с сохранением координации атома фосфора, образуя амидофосфин $(\text{CF}_3)_2\text{PN}(\text{OH})\text{CF}_3$.²⁴³

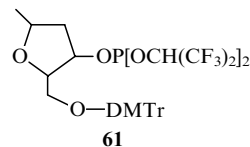
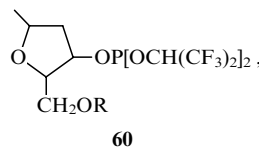
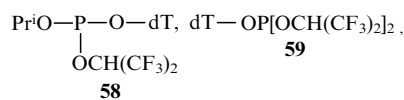
IV. Реакции фторалкилфосфитов

Фторалкилфосфиты и родственные им соединения (фосфониты, фосфиниты и др.), благодаря наличию фторированного заместителя R_F , проявляют пониженную реакционную способность в нуклеофильных реакциях и повышенную — в электрофильных реакциях по сравнению с алкилфосфитами. Особенности химического поведения R_F -производных P(III) обусловлены трудностью расщепления связи $\text{O}-\text{R}_\text{F}$ из-за сильных электроноакцепторных свойств полифторированного радикала. Инертность полифторированных радикалов фторалканолов $\text{CHF}_2(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ ($n = 1, 3$)²⁴⁴ в реакциях, протекающих с образованием полифторалкилкарбениевых ионов,^{60, 245} дает основание надеяться на возможность получения на их основе устойчивых фосфоранов. Химия последних получила мощное развитие именно благодаря введению к атому фосфора фторированных заместителей.^{246–248}

1. Реакции фторалкилфосфитов, протекающие с сохранением координации атома фосфора

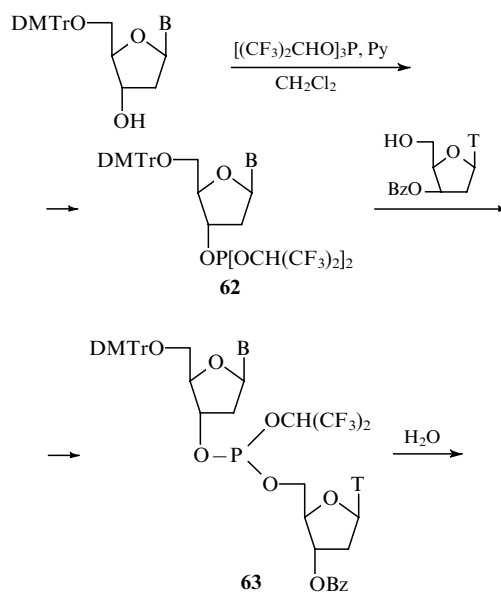
К реакциям, протекающим с сохранением координации атома фосфора(III), в первую очередь следует отнести реакции нуклеофильного замещения у атома фосфора, выступающего в качестве электрофильного центра. Такие реакции весьма характерны для R_F -фосфитов. К ним относятся алкоголиз, переэтерификация, диспропорционирование или дисмутация, а также реакции внедрения в кратные связи без изменения координационного состояния атома фосфора. На легкость алкоголиза R_F -алкилфосфитов более основными спиртами впервые было обращено внимание в работах^{60, 62}. Так, в работе⁶² описана реакция трис(тетрафторпропил)фосфита с MeI , где в качестве катализатора использовали MeOH . При избытке метанола в сравнительно мягких условиях наблюдается полная переэтерификация трис(тетрафторпропил)фосфита.⁶²

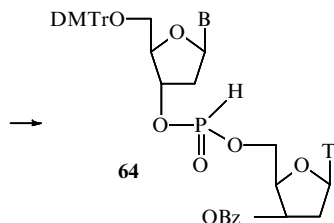
Диметил-1-гидроксиметилфосфонат легко взаимодействует с трис(тетрафторпропил)фосфитом, образуя фосфит $(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{OP}(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CHCF}_2)_2$.¹¹³ Трис- и бис(фторалкил)фосфиты оказались исключительно мягкими фосфорилирующими агентами в синтезе олигонуклеотидов.^{88, 114, 249–256} Трис(гексафторизопропил)фосфит предложено использовать как наиболее удобный реагент для синтеза ДНК-олигомеров фосфитным методом. Сначала на базе фосфита дезоксирибонуклеозидов получают разнообразные фосфиты типа **58–61**.



dT — 5'-O-диметокситритилдезоксирибонуклеозид-3'-ил, DMTr — диметокситритил.

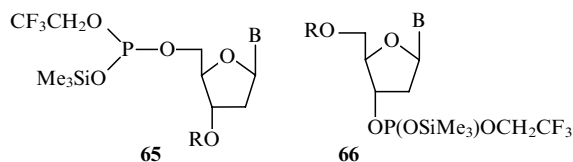
В работе¹¹⁴ описан мягкий синтез олигодезоксирибонуклеотидов с использованием в качестве ключевых интермедиатов фосфитов **62–64**.



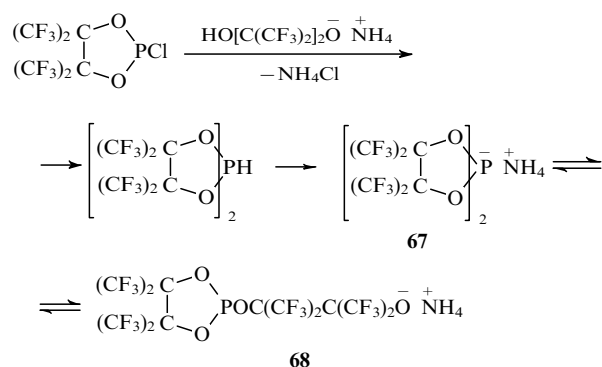


B = T, BzA, BzC, BuⁱG (T — тимин, BzA — бензоиладенин,
BzC — бензоилцитозин, BuⁱG — изобутирилгуанин).

Легкий гидролиз фосфитов или реакции с нуклеозидами используют в синтезе *H*-фосфонатонуклеотидов и олигонуклеотидов. Частично сведения о фосфорилировании олигонуклеотидов некоторыми фторированными производными P(III) содержатся в недавно опубликованном обзоре²⁵⁷. Для фосфорилирования олигонуклеотидов, природных и обычных спиртов предложено применять также бис(гексафторизопропил)фосфит,^{199–201} бис(трифторэтил)фосфит^{195, 196, 198, 258, 259} и бис(трифторэтил)триметилсиллфосфиты.^{260–263} При фосфорилировании нуклеозидов бис(трифторэтил)триметилсиллфосфитом первоначально образуются производные P(III) **65** и **66**.²⁶⁰

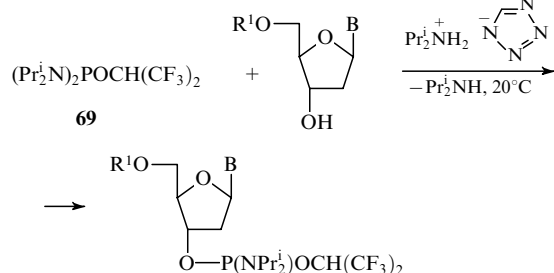


В работах^{264, 265} были исследованы реакции нуклеофильного замещения в ряду фосфитов, содержащих перфторпина-коновый фрагмент. Электрофильность атома фосфора в этих системах настолько высока, что удалось получить относительно стабильный бициклический фосфоранидный интермедиат **67**.



В растворе соединение **67** находится в равновесии с **68**.

Реакции фосфорилирования спиртов R_F-фосфитами протекают в очень мягких условиях (20°C). Так, реакция фосфита (Prⁱ₂N)₂POCH(CF₃)₂ (**69**) с дезоксирибонуклеозидами протекает селективно с выделением диизопропиламина.¹²¹



Rⁱ = DMT^r; B = T, BzA, BzC, BuⁱG.

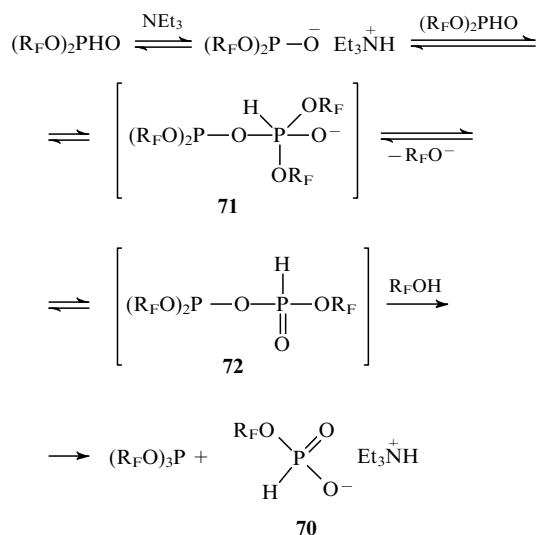
В некоторых работах в качестве катализаторов реакции фосфорилирования R_F-фосфитами применяли основания, такие как пиридин,^{199–201} а в качестве катализатора реакций присоединения бис(фторалкил)фосфитов к карбонильным соединениям, таким как CF₃CHO, CF₂ClCOCFCl₂, (ClCF₂)₂C=O, (CF₃)₂C=O,²⁶⁶ PhC(O)CHCl₂,²⁶⁷ и алкилирования таких фосфитов галогенсодержащими краунэфирами^{268, 269} использовали триэтиламин. При алкилировании бис(трифторэтил)фосфита функционально замещенными алкилбромиды в реакционную смесь добавляют гидрид натрия.²⁷⁰ Во многих случаях реакции проводят в течение длительного времени при высокой температуре (80–140°C).

Известно, что не содержащие атомов фтора диалкилфосфиты под действием алколюлятов щелочных металлов могут вступать в реакцию самоалкилирования по атому фосфора с образованием фосфонатов.²⁷¹ Показано, что в этом частном случае реакции Арбузова реализуется анионноцепной механизм.²⁷²

В работе²⁷³ утверждается, что диалкилфосфиты образуют соли с такими аминами как NEt₃, HNEt₂, анилин, триэтанолламин, толуидины и т.п. С целью проверки данного утверждения нами были приготовлены смеси (EtO)₂PNO, (PrO)₂PNO, (PrⁱO)₂PNO, (BuO)₂PNO с NEt₃.¹⁰³ Однако никаких изменений в спектрах ЯМР ³¹P указанных фосфитов при добавлении NEt₃ мы не наблюдали. Учитывая, что используемые в работе²⁷³ амины являются существенно более слабыми основаниями, чем NEt₃, можно усомниться в данных этой работы. Лишь дифенилфосфит,^{274–276} *O*-метилтрихлорметилфосфонит²⁷⁷ и бис(тиоалкил)фосфиты²⁷⁸ под действием оснований симметризируются в соответствующие полные фосфиты.

Бис(фторалкил)фосфиты под действием триэтиламина легко превращаются в трис(фторалкил)фосфиты уже при 20°C (схема 1).^{202, 279} При этом образуются соли моно(фторалкил)фосфитов **70**. В отличие от диалкилфосфитов моноалкилфосфиты легко образуют соли с основаниями,^{280, 281} что используется для отделения первых от вторых.

Схема 1

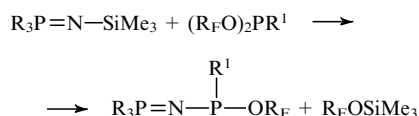


R_F = (CF₃)₂CH, CF₃CH₂, CHF₂CF₂CH₂, CHF₂(CF₂)₃CH₂.

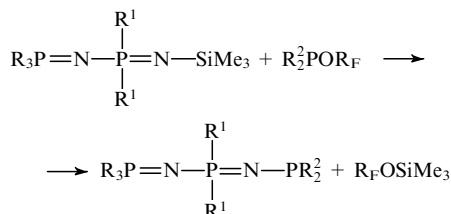
По активности в реакции, приведенной на схеме 1, бис(фторалкил)фосфиты можно расположить в следующий ряд:²⁰² [(CF₃)₂CHO]₂PNO > > (CF₃CH₂O)₂PNO > > [H(CF₂)_nCH₂O]₂PNO. Очевидно, такой ряд активности никак не согласуется с механизмом алкилирования²⁷⁹ бис(фторалкил)фосфит-анионов (R_FO)₂PO⁻, являющихся относительно слабыми нуклеофилами, исходным бис(фторалкил)фосфитом. Последний не проявляет алкилирующей

способности ни в одной из известных реакций. Диэтил- и дипропилфосфиты, являющиеся более мощными алкилирующими агентами по сравнению с фтордиалкилфосфитами также не алкилируют соответствующие фосфит-анионы, в то время как реакция с дифенилфосфитом идет легко. По-видимому, первоначально происходит атака диалкилфосфит-аниона на атом фосфора исходного фосфита, электрофильность которого повышена благодаря акцепторным заместителям. Реакция сопровождается образованием фосфоранового интермедиата **71**. Образующееся в результате отрыва аниона R_F-O^- соединение **72** с фрагментом $P-O-P$ распадается, давая соль **70** и фосфит.

В работах^{123, 282, 283} R_F -производные P(III) были вовлечены в реакции с соединениями $R_3P=NSiMe_3$ и $R_3P=N-PR_2^1(=NSiMe_3)$, содержащими $SiMe_3$ -группировку. Благодаря хорошей уходящей способности групп OR_F нуклеофильное замещение у атома P(III) происходит в мягких условиях.

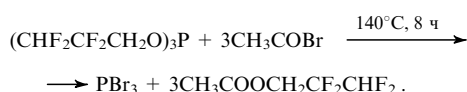


$R = Me, Me_2N; R_F = CF_3CH_2; R^1 = Me, Ph, CF_3CH_2O;$



$R = Me, Me_2N; R^1 = NMe_2, CF_3CH_2O; R^2 = Ph, CF_3CH_2O.$

Реакции диспропорционирования R_F -производных P(III) происходят легче, чем обычных фосфитов.^{60, 62, 98} Так, диспропорционирование трис(октафторпентил)фосфита с PBr_3 в ацетонитриле получен октафторпентилдибромфосфит.²⁸⁴ При взаимодействии $CHF_2CF_2CH_2OPCl_2$ с пипериленом и окисью этилена происходит обмен и симметризация.^{60, 62} Реакция трис(тетрафторпропил)фосфита с ацетилбромидом также приводит, в отличие от R_H -фосфитов, к образованию продуктов обмена.²⁸⁵



2. Реакции фторалкоксипроизводных P(III), протекающие с повышением координационного числа атома фосфора

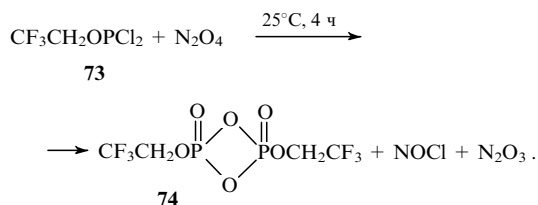
В большинстве реакций с участием производных P(III) атом фосфора выступает в качестве нуклеофила, что связано с доступностью его электронной пары и с тенденцией к расширению его валентной оболочки. Переход $P(III) \rightarrow P(IV)$ — весьма характерная для обычных R_H -производных P(III) реакция.

Введение к атому P(III) акцепторных R_FO -групп вносит свои особенности в протекание многих реакций. Как уже отмечалось, в R_FO -производных P(III) значительно выше потенциал ионизации НЭП фосфора, а связь R_F-O носит «мезомерный» характер, вследствие чего она упрочняется и значительно труднее разрывается, особенно если в реакциях образуются ионы карбения.

а. Реакции окисления

Кислород воздуха не окисляет фторалкоксипроизводные P(III) в обычных условиях.²⁸⁶ Так, бис(трифторэтил)трихлорметилфосфонит окисляется кислородом только при УФ-облучении.¹⁰⁵

Для окисления R_F -производных P(III) использовали более сильные окислители — N_2O_4 ,^{60–62, 64, 101, 180, 286} SO_3 ,⁷³ Vi^+COOH ,²⁸⁷ $DMCO$,⁸⁶ O_3 ^{288, 289} и $EtOOEt$.^{290, 291} В случае озона были получены относительно стабильные озониды.^{288, 289} Необычно протекает окисление хлорида **73** избытком N_2O_4 , приводящее к 1,3-диокса-2,4-дифосфетану **74**.⁶⁴



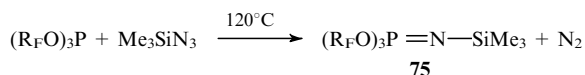
Сера присоединяется к трис- и бис(фторалкил)фосфитам значительно труднее, чем к соответствующим алкилфосфитам. Реакция протекает только при длительном нагревании в диоксане^{61, 62, 164, 292} или пиридине.²⁹³ В литературе описана лишь одна реакция присоединения селена к фосфиту, приводящая к селенофосфату $CF_3CH_2OP(Se)(OCH_2)_2$.²⁹⁴

2-Нитро-1,1,3,4,4-пентахлорбута-1,3-диен, обладающий электрофильными свойствами и содержащий довольно подвижные терминальные атомы хлора, достаточно легко реагирует с фторалкилфосфитами, но в отличие от других типов нуклеофилов (например, аминов), в нем затрагивается только нитрогруппа. В результате происходит окисление фосфитов до фосфатов с высоким выходом.²⁹⁵ Скорость реакции возрастает с ростом нуклеофильности фосфита.

в. Реакция Штаудингера

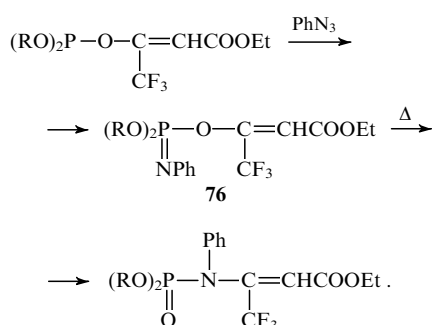
Фторалкоксипроизводные P(III) труднее вступают в реакцию Штаудингера, чем R_H -аналоги; образующиеся иминофосфораны типа **75** устойчивы и не претерпевают имид-амидной перегруппировки.^{296–301}

Такой ход реакции становится понятным в свете недавно

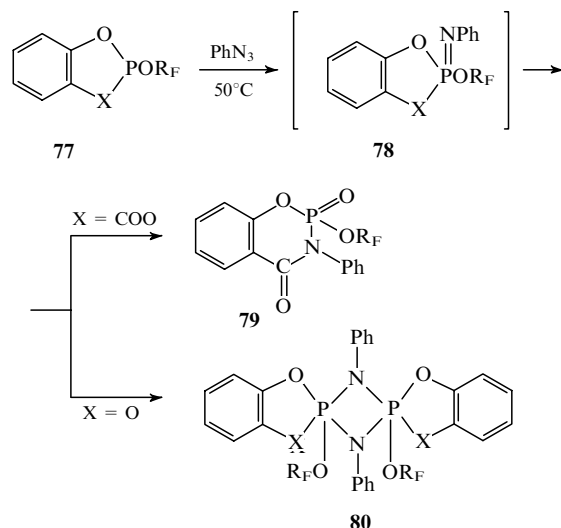


$R_F = CF_3CH_2.$

полученных данных об имид-амидной перегруппировке,³⁰² протекающей по цепному межмолекулярному механизму с промежуточным образованием карбокатионов. Так, для иминофосфорана **76** такая перегруппировка происходит при нагревании.^{107, 108}



Оказалось, что результат реакции Штаудингера для циклических фторалкилфосфитов **77** — производных салициловой кислоты — существенно зависит от природы экзоциклического заместителя R_F у атома фосфора.^{103,303} Если $R_F = C_6F_5$, то промежуточный иминофосфоран **78** легко претерпевает имид-амидную перегруппировку, давая σ^4 -1,3,2-оксазафосфоринан **79**, если же $R_F = CF_3CH_2$, $CHF_2(CF_2)_nCH_2$ ($n = 1, 3$), то интермедиат **78** практически полностью переходит в диазидифосфетидин **80**. При использовании производных пирокатехина образуются только диазидифосфетидины **80**.

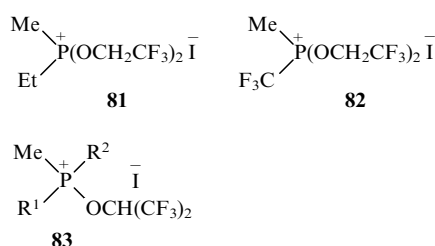


$X = O, COO$; $R_F = CF_3CH_2, CHF_2(CF_2)_nCH_2$ ($n = 1, 3$), C_6F_5 .

с. Реакция Арбузова и ее неклассические варианты

Трис(перфторалкил)фосфиты не изомеризуются даже при 250°C.^{60,62} Реакция Арбузова трис(тетрафторпропил)фосфита с MeI (соотношение 1:1) протекает при 220°C в пробирке из нержавеющей стали,^{60,62,304} а иодид $CHF_2CF_2CH_2I$ не реагирует с указанным фосфитом.⁶² В работе³⁰⁵ изучена кинетика таких реакций и показано, что скоростьопределяющей стадией является нуклеофильная атака атома P(III). По-видимому, эффект снижения нуклеофильности последнего более важен для реакции Арбузова, чем усиление электрофильности атома C_α в радикале R_FCH_2O , благоприятствующее процессу отщепления по механизму S_N2 . Интересно отметить, что при реакции фосфита $(EtO)_2POCH_2CH_2F$ с EtI образуется смесь фосфонатов $(EtO)_2P(O)Et$ и $(EtO)(CH_2FCH_2O)P(O)Et$, а с MeI — только фосфонат $(EtO)(CH_2FCH_2O)P(O)Me$.⁶³ Температура реакций снижается при добавлении MeOH,³⁰⁴ это связано с тем, что с RI взаимодействует не исходный фосфит, а продукт перэтерификации.

При наличии у атома P(III) двух алкильных заместителей его фторалкоксипроизводные образуют с MeI устойчивые квазифосфониевые соли **81–83**.^{122, 125, 177, 178, 306}

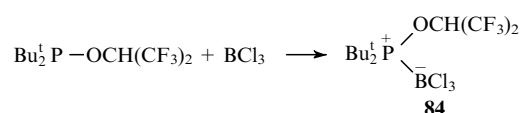


$R^1, R^2 = Me, Et, Ph, Bu^t$.

Эти соли не распадаются до 100–140°C, что вызвано, по мнению авторов, акцепторным влиянием групп CF_3 на α -атом углерода.

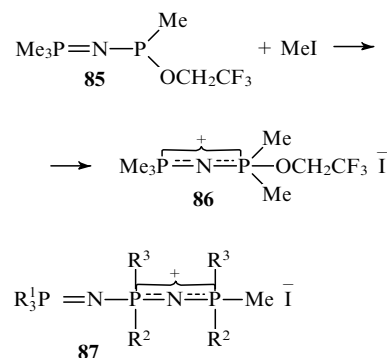
Известно, однако, что акцепторные заместители ускоряют процесс замещения по механизму S_N2 ,³⁰⁷ поэтому, например, устойчивость соединения **83** может быть связана либо с эффективным экранированием атома C_α в гексафторизопропильной группе, либо с тем, что стадия отщепления носит существенные признаки процесса S_N1 .³⁰⁸

В работе³⁰⁶ сообщается о получении соли **84**, устойчивой до 150°C.



Для соли **84** обменные процессы не идут даже при 100–150°C.

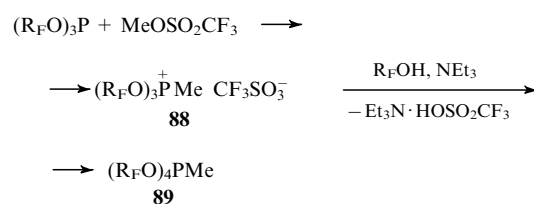
При взаимодействии MeI с имином **85** была получена устойчивая квазифосфониевая соль **86**.^{125,306} Авторы считают, что стабильность соли **86** и ее аналогов **87** обусловлена делокализацией положительного заряда на атоме фосфора.



$R^1 = Me_2N, R^2 = CF_3CH_2O$ или $Ph, R^3 = CF_3CH_2O$.

В рассмотренных выше квазифосфониевых солях у атома фосфора наряду с фторированным заместителем всегда присутствовала донорная амидная или алкильная группа, стабилизирующая положительный заряд на атоме фосфора.

В работе³⁰⁹ показано, что трис(фторалкил)фосфиты способны образовывать квазифосфониевые соли **88** с метилтрифлатом.

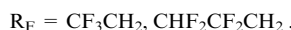
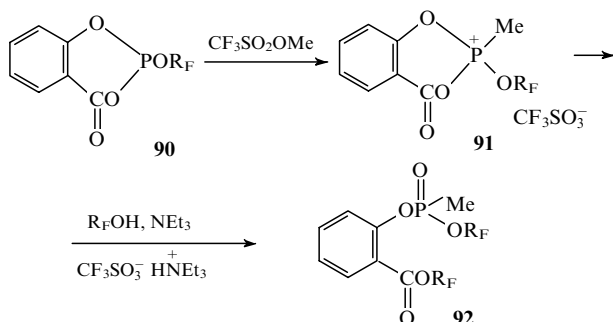


$R_F = CF_3CH_2, CHF_2CF_2CH_2, CHF_2(CF_2)_3CH_2$.

Последние превращаются в фосфораны **89** с высоким выходом. Взаимодействие R_F -фосфитов протекает значительно медленнее, чем R_H -фосфитов.^{310–312} Фосфит **5** с $R_F = (CF_3)_2CH$ реагирует при 120–150°C,¹⁰³ а фосфиты **2** и **4** с $R_F = CF_3CH_2$ и $CHF_2(CF_2)_nCH_2$ ($n = 1, 3$) — при 20°C. Образующиеся соли **88** обладают существенно более слабыми алкилирующими свойствами по сравнению с трифлатами R_H -фосфония. Это следует из инертности трис(фторалкил)фосфитов по отношению к трифлатам фторалкилфосфония. Даже при наличии в реакционной массе 50% трифлатов **88** последние не реагируют с исходными фосфитами, тогда как R_H -фосфиты реагируют по катионно-цепному механизму с исключительно высокой скоростью.^{310–312} Другое существенное отличие R_F -квазифосфониевых солей от R_H -солей заключается в способности реагировать с

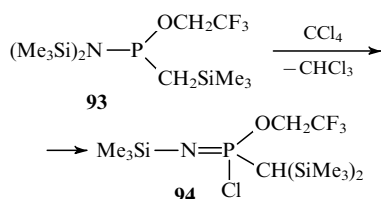
R_F -спиртами по атому фосфора, т.е. фосфорилировать спирты, тогда как R_H -фосфонийтрифлаты алкилируют спирты.³¹³

В отличие от ациклических фторалкилфосфитов циклические фосфиты **90** — производные салициловой кислоты — реагируют с метилтрифлатом медленнее. Это было установлено^{37, 103} при изучении конкурентной реакции фосфитов **4** и **90** ($R_F = \text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$) с $\text{MeOSO}_2\text{CF}_3$ методом ЯМР ^{31}P . Устойчивость циклических солей **91** оказалась меньше, чем ациклических аналогов **88**.



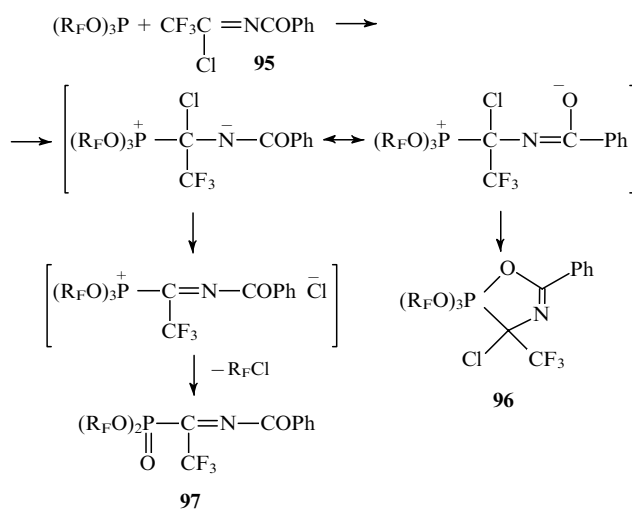
Соли **91** выступают в данной реакции лишь как ацилирующие реагенты, образуя в реакции с тетрафторпропанолом фосфонат **92**.

Реакции четыреххлористого углерода с фторалкилфосфонитами^{105, 314} протекают при длительном нагревании в CH_3CN , а с трис(фторалкил)фосфитами не идут вообще. Взаимодействие силиламидофосфонита **93** с CCl_4 приводит к PCl -иминофосфину **94**.³¹⁵

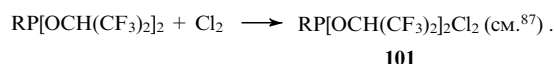
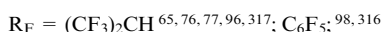
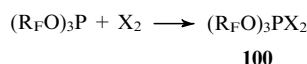
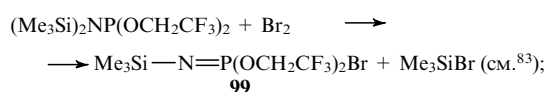
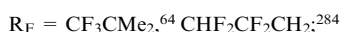
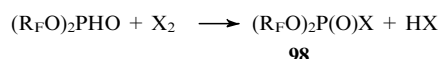
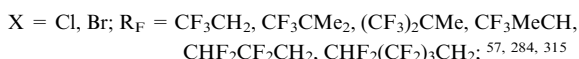
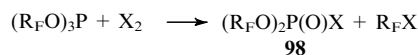


Отмечается, что элиминированию CHCl_3 в этой реакции способствуют неполярные растворители и отсутствие стерического экранирования протонов фрагмента CH_2Si в соединении **93**.

Взаимодействие *N*-бензоилтрифторацетимидилхлорида (**95**) с трис(тетрафторпропил)фосфитом протекает с образованием $\sigma^{5-1,4,2}$ -оксазафосфолена **96** ($\delta_P = -41.7$ м.д.) и фосфоната **97**.³¹⁶



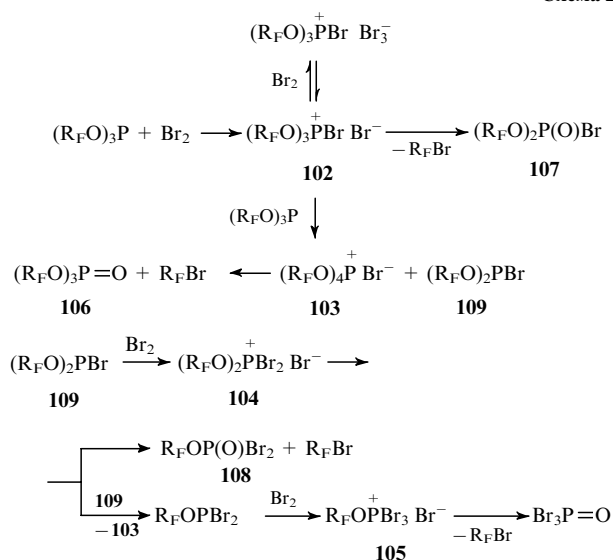
Яркие отличия фторалкилфосфитов циклического и ациклического типов от соответствующих незамещенных фосфитов наблюдались в реакциях этих соединений с галогенами, которые в зависимости от структуры производного P(III) приводят к различным продуктам — галогенфосфатам **98**, P -галогениминам **99** и фосфоранам **100** и **101**.^{57, 64, 65, 76, 77, 83, 87, 96, 98, 284, 317–319}



Следует отметить, что соединения, содержащие заместитель $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$, образуют с галогенами устойчивые фосфораны **100** и **101**.

В работе²⁸⁴ исследовано взаимодействие трис(тетрафторпропил)фосфита с бромом методом динамического ЯМР ^{31}P (схема 2). При этом так же, как и в случае триэтилфосфита,^{320, 321} образуется промежуточный продукт **102** квазифосфониевой природы. Методом ЯМР ^{31}P в реакционной смеси были обнаружены еще три квазифосфониевые соли **103–105**, причем в зависимости от соотношения реагентов и порядка их смешения, получены разные фосфаты **106–108** и бромфосфит **109**.²⁸⁴

Схема 2

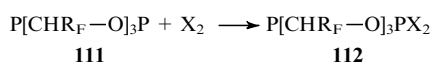


Несмотря на присутствие дестабилизирующих фосфониевый центр акцепторных заместителей, устойчивость бромида **102** выше, чем близкого аналога $(\text{EtO})_3\text{P}^+\text{Br}^-$ (**110**). В

данном случае нельзя объяснить большую стабильность фторированной соли увеличением доли фосфорановой формы в возможном равновесии фосфоний $\rightleftharpoons$ фосфоран, поскольку, согласно данным спектров ЯМР ^{31}P , величины химических сдвигов, очень чувствительные к положению равновесия фосфониевых солей с фосфоранами, практически одинаковы для обеих солей **102** и **110** ($\delta_{\text{P}} = 13-15$ м.д.).[‡] Такой эффект обусловлен, по-видимому, тем, что процесс замещения у атома C_α имеет некоторые признаки, свойственные процессу $\text{S}_{\text{N}}1$. Только в этом случае фторированные радикалы будут замедлять скорость расщепления.

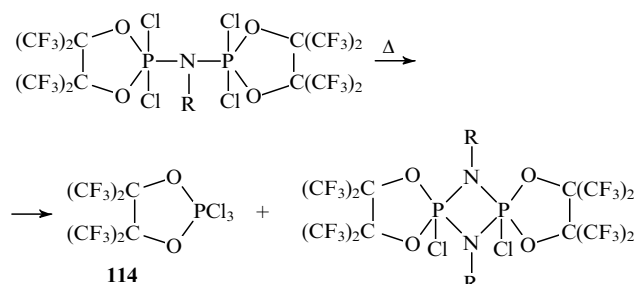
Другое специфическое отличие в поведении солей **102** и **110** заключается в способности первых вступать в реакции диспропорционирования с исходным фосфитом.

Трициклические фосфиты **111** также дают фосфораны **112**.^{48, 49}

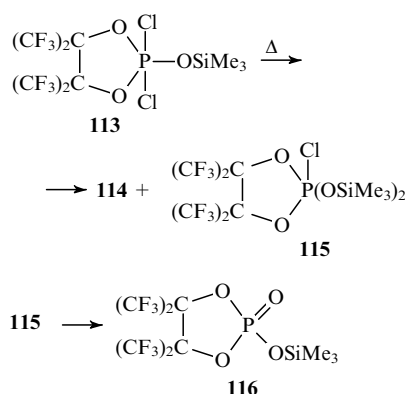


$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{R}_\text{F} = \text{CF}_3, \text{CHF}_2\text{CF}_2, \text{CHF}_2(\text{CF}_2)_3.$

Устойчивость фосфоранов существенно возрастает, если к атому фосфора ввести перфторпинаконовый фрагмент,^{155, 157, 158, 160, 162} который эффективно стабилизирует бипирамидальную структуру фосфора.^{162, 319, 322} Эффект стабилизации настолько силен, что удается даже получить галогенфосфораны с такими заместителями как CH_2Ph ,¹⁵⁷ NH_2 , NHBu^t , $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, NMe_2 , OSiMe_3 .^{155, 160} Термоллиз этих соединений протекает весьма необычно:



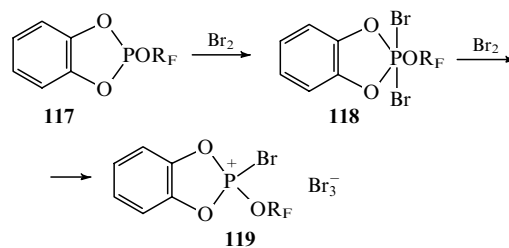
$\text{R} = \text{Me}, \text{Bu}^t$



В случае соединения **113** сначала происходит его диспропорционирование до фосфоранов **114** и **115**; затем фосфоран **115** превращается в фосфат **116**.¹⁶⁰

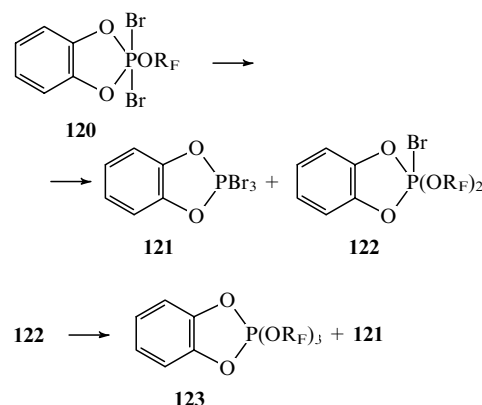
Производное пирокатехина **117** образует с бромом относительно устойчивый фосфоран **118**, причем его стабильность существенно выше стабильности бис(этоксипроизводного),³²⁰ легко распадающегося по реакции Арбузова до фосфата. В избытке брома фосфоран **118** образует квази-

фосфониевую соль **119**. При выдерживании фосфоната **118** (20°C) происходит его диспропорционирование с образованием производных $\text{P}(\text{III})$ и $\text{P}(\text{V})$.³²³



$\text{R}_\text{F} = \text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2.$

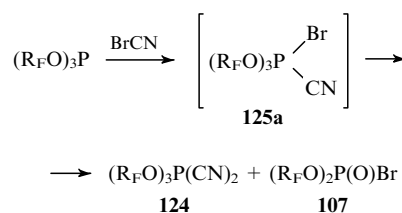
Гексафторизопропильное производное **120** диспропорционирует до фосфоранов **121** и **122**, причем последний далее превращается в смесь фосфоранов **121** и **123**.³²⁴



$\text{R}_\text{F} = (\text{CF}_3)_2\text{CH}.$

Фторирование ациклических фторалкилфосфитов действием фтора,¹³² азида $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{N}_3$ ³²⁵ или перфторпропиленоксида³²⁶ приводит к дифторфосфоранам. Реакция бис(тетрафторпропил)фосфита с димером и тримером окиси перфторпропилена протекает с преимущественным образованием тетрафторпропилового эфира монофторфосфористой кислоты и бис(тетрафторпропил)фторфосфата.³²⁷

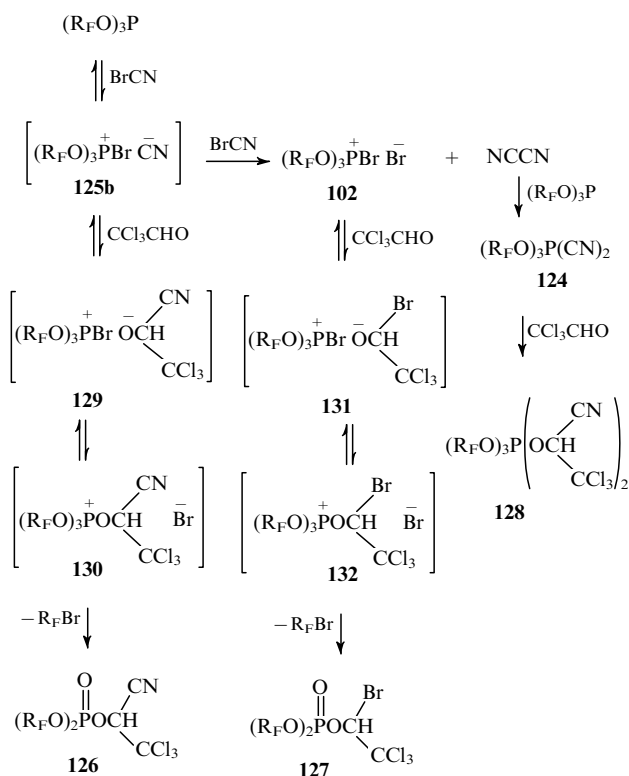
Бромциан медленно реагирует с R_F -алкилфосфитами, образуя дицианфосфораны **124** и бромфосфаты **107**.^{328, 329} в то время как из R_H -фосфитов получаются только фосфаты.³³⁰ Предполагается, что процесс идет через интермедиат **125a**.



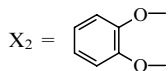
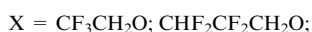
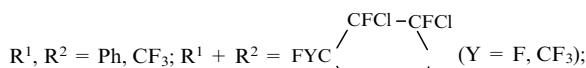
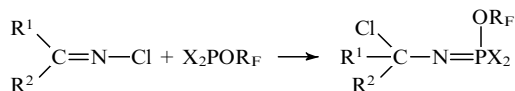
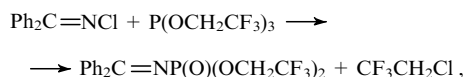
$\text{R}_\text{F} = \text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2, \text{CHF}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2.$

Природа промежуточного продукта (**125a** или **125b**) была установлена при проведении указанной реакции в присутствии третьего реагента — хлорала.³³¹ В этом случае были получены фосфаты **126**, **127** и фосфоран **128**, что указывает на первоначальное возникновение квазифосфониевого интермедиата **125b**, который может вступать в реакцию с исходным бромцианом. Взаимодействие интермедиатов **124**, **125b** и **102** с хлоралем приводит к конечным соединениям **126–128**. Процесс образования фосфатов **126** и **127** включает первоначальное возникновение солей **129** и **131** и последующее их превращение путем лигандного обмена в фосфониевые соли **130**, **132**.

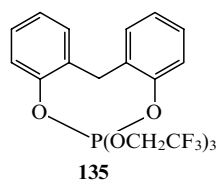
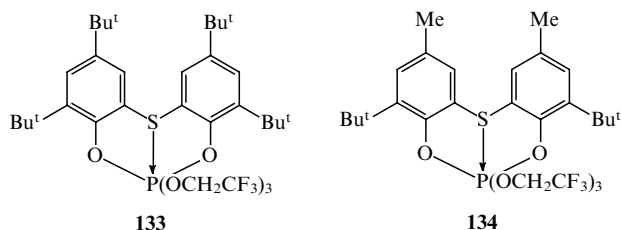
[‡] Приведенное в работе⁴⁸ значение $\delta_{\text{P}} = 2$ м.д. для соединения **102** является ошибочным.



В работах^{329, 332, 333} показано, что *N*-хлорамины реагируют с R_F-алкилфосфитами с образованием иминофосфинов, однако промежуточные монохлорфосфораны не обнаружены.



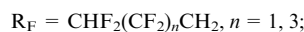
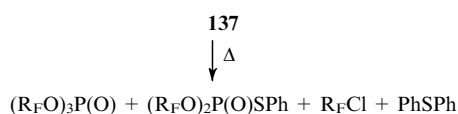
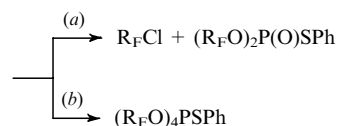
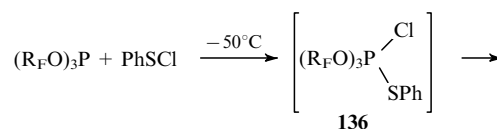
Интересный подход к синтезу фторалкоксифосфоранов предложен в работах^{334–337}. Он заключается в последовательной обработке трис(трифторэтил)фосфита диизопропилхлораминном и бисфенолом, причем роль основания выполняет выделяющийся в ходе реакции амин. Таким путем были получены 8-членные гетероциклические соединения 133–135.



Структура соединения **134** доказана методом РСА. Установление конформации этих фосфоранов было важно для понимания взаимодействия фосфатов с активными участками ферментов в присутствии серосодержащих аминокислот.³³⁸

Взаимодействие производных Р(III) с галогенами и галогенидами серы(II,IV,VI) имеет много общего и относится к неклассическому варианту реакции Арбузова.^{330, 339} В отличие от галогенов, галогениды серы имеют два разных, легко поляризуемых и доступных для нуклеофильной атаки атомом Р(III) центра — атомы серы и галогена.³³⁹

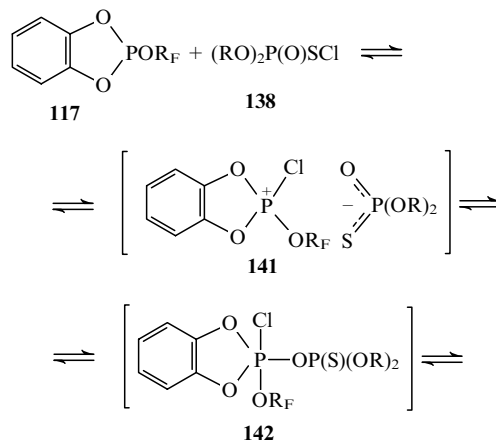
Реакция хлоридов серы(II,IV,VI) с R_F -производными P(III) уделяется значительное внимание в литературе (см., например, работы ^{148, 340–345}). Так, фенилсульфенилхлорид взаимодействует с R_F -фосфитами с образованием смеси соединений ³⁴²

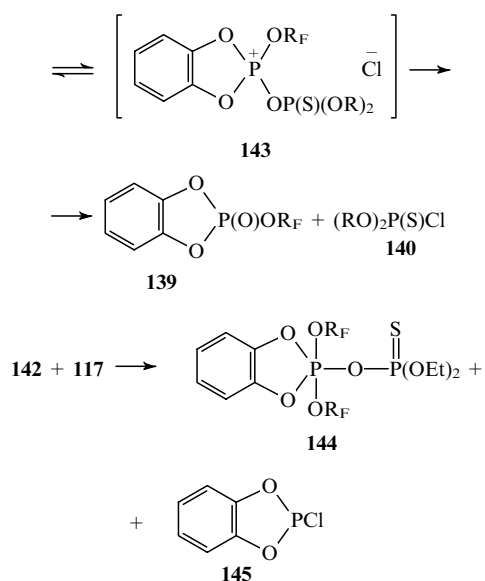


(a) — 20°C; (b) — -50°C, R_FOH, NEt₃.

Интермедиат **136** обнаружен не был, но о его присутствии судили по образованию в результате обработки реакционной массы смесью соответствующего спирта с тризиламином при -50°C неустойчивого монотиофосфорана **137**.

Взаимодействие ациклических и циклических фторалкилфосфитов с диалкилфосфонсульфенилхлоридами **138** сопровождается дезоксигенированием последних.^{103, 148, 344, 345} Аналогично реагируют с соединениями **138** и производные пирокатехина **117**,^{148, 344, 345} при этом преимущественно образуются фосфат **139** и тиохлорфосфат **140**.

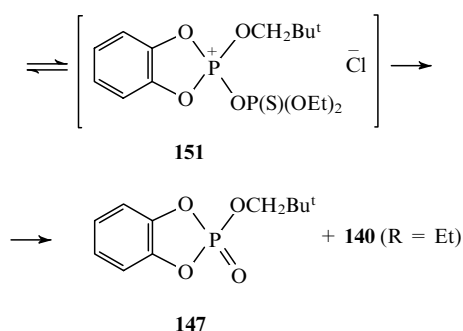
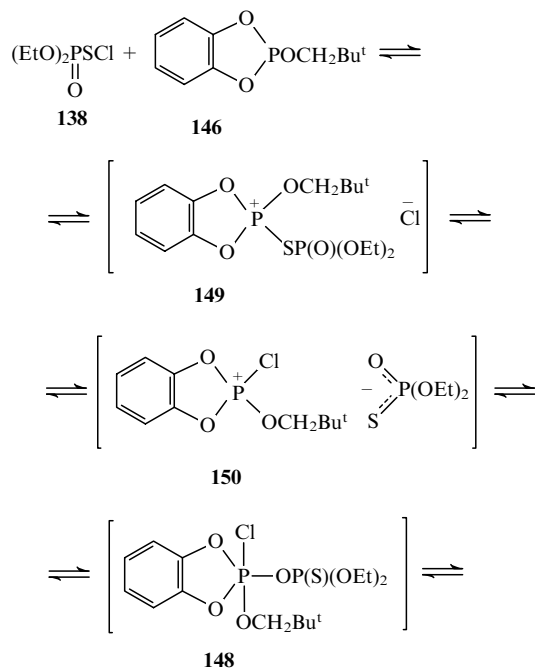




R = Me, Et, Pr; R_F = CHF₂CF₂CH₂, CF₃CH₂, CHF₂(CF₂)₃CH₂.

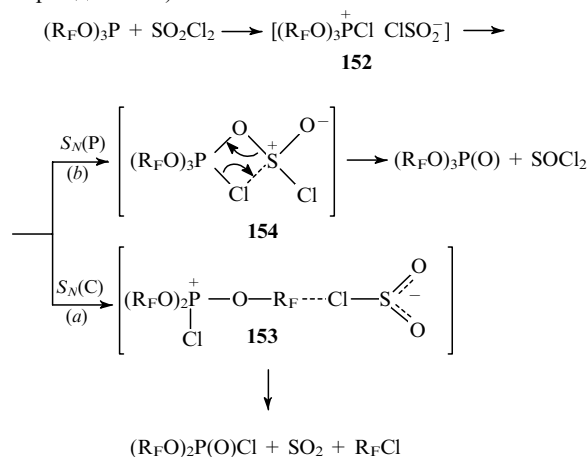
Реакция начинается, вероятно, с галогенофильной атаки по атому фосфора и возникновения квазифосфониевой соли **141**, находящейся в равновесии с фосфораном **142**. Последний через соль **143** переходит в основные продукты **139** и **140**. В пользу возникновения хлорфосфорана **142** свидетельствует образование в небольших количествах фосфорилированных фосфоранов **144** и пирокатехинфосфита **145** в процессе диспропорционирования, подробно изученного на примере реакций фосфитов **117** с бромом.³²³

Недавно методом динамического ЯМР ³¹P (от –100°С) был исследован механизм реакции пирокатехин-неопентилфосфита **146** с сульфенилхлоридом **138** (R = Et), которая также приводит в основном к фосфатам **140** (R = Et) и **147**.³⁴⁶ Авторам удалось обнаружить интермедиат **148**, аналогичный постулированному выше фосфорану **142**. На основании этого был сделан вывод о первоначальной атаке по атому серы соединения **138** и о последующем двухступенчатом лигандном обмене.



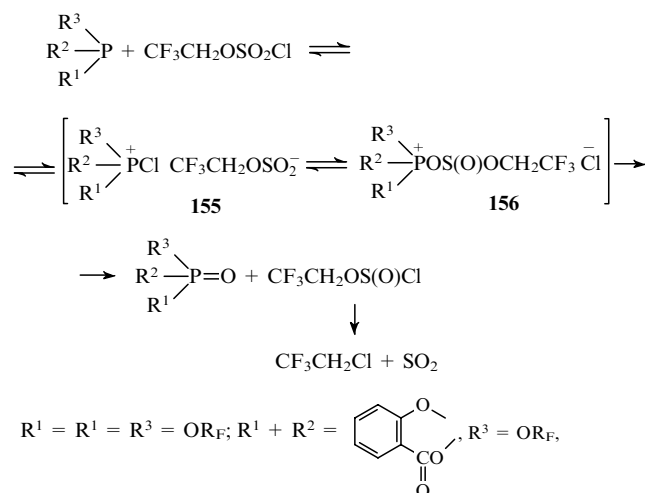
Однако интермедиаты **149**–**151**, несмотря на столь низкую температуру проведения реакции, обнаружены не были. По нашему мнению, приведенные данные никак не опровергают галогенофильный механизм дезоксигенирования и не могут служить доказательством атаки по атому серы. Высокая скорость реакций сульфенилхлорида **138** как с обычными, так и с фторированными фосфитами может свидетельствовать в пользу орбитального контроля в этих реакциях или в пользу первоначального одноэлектронного переноса с атома фосфора на орбиталь σ*_{S–Cl}.

В реакциях сульфенилхлорида с фторалкилфосфитами наряду с образованием хлорфосфатов, происходит также окисление до фосфатов.³⁴⁴ Предполагается, что первоначально образующаяся хлорфосфониевая соль **152** вступает в реакции нуклеофильного замещения либо у атома углерода (путь (a), интермедиат **153**), либо у атома фосфора (путь (b), интермедиат **154**).



R_F = CHF₂(CF₂)_nCH₂ (n = 1, 3, 5).

Авторы³⁴⁴ отмечают, что высокая электроотрицательность группы R_FO (R_F = CHF₂(CF₂)_nCH₂) затрудняет отщепление R_F в реакции с SO₂Cl₂ и способствует образованию продуктов окисления. Однако, если бы стадия отщепления имела бимолекулярный характер, как описано выше, то акцепторный заместитель R_F отщеплялся бы очень легко. Следует допустить, что в данной реакции образование связи P=O должно опережать атаку атома Cl[–] по R_F, т.е. процесс должен носить признаки S_N1-механизма отщепления алкила, чему, естественно, препятствуют акцепторные заместители, такие как атомы фтора. Сомнительно, чтобы интермедиат **154** имел фосфорановую природу. Монохлорфосфораны были получены только при R_F = CH(CF₃)₂,³⁴¹ во всех остальных случаях из ациклических фторалкилфосфитов образуются лишь квазифосфониевые соли. Поэтому более вероятным является лигандный обмен в соли **152** и нуклеофильная атака по атому серы, как это показано на примере трифторэтилхлорсульфата.

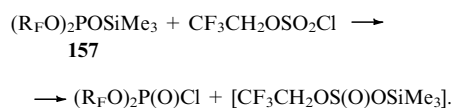


где $\text{R}_F = \text{CF}_3\text{CH}_2, \text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2, \text{CHF}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2, (\text{CF}_3)_2\text{CH}, \text{C}_6\text{F}_5$.

Реакционная способность трифторэтилхлорсульфата по отношению к фторалкилфосфитам ниже, чем сульфурилхлорида.^{103, 344}

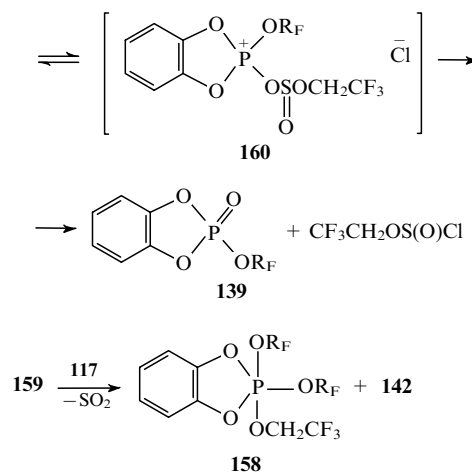
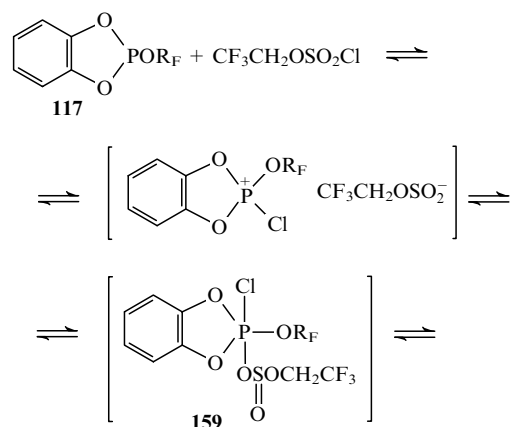
Реакции включают, по мнению авторов, первоначальное образование хлорфосфониевой соли **155** и последующий лигандный обмен с образованием интермедиата **156**, распад которого приводит исключительно к фосфату (выход количественный).

То, что первой стадией реакции трифторэтилхлорсульфата с R_F -фосфитами является нуклеофильная атака по атому хлора, подтверждают результаты реакции трифторэтилхлорсульфата с силефосфитом **157**, которая приводит к бис(фторалкил)хлорфосфату.³⁴⁴

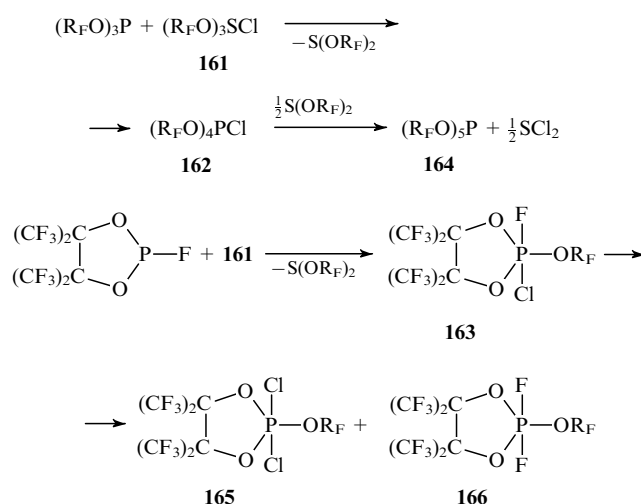


$\text{R}_F = \text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$.

В отличие от рассмотренных выше реакций, взаимодействие трифторэтилхлорсульфата с пирокатехинфторалкилфосфитами **117** протекает с образованием фосфоранов **158** и фосфатов **139**. Фосфораны **158** получают в результате обмена лигандов между исходным фосфитом и промежуточным хлорфосфораном **159**. Однако основным направлением превращения последнего остается переход через соль **160** в фосфат **139**.



Хлорсульфуран **161** легко реагирует с R_F -фосфитами с образованием фосфоранов **162** и **163**,^{340, 344} которые в результате реакций обмена с исходным хлоридом **161** и диспропорционирования превращаются в соединения **164**–**166**.

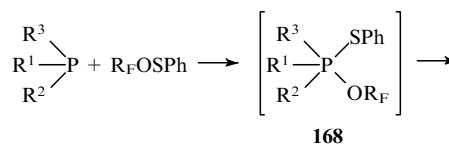


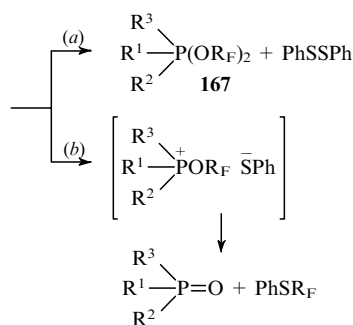
Таким образом, реакции фторалкилфосфитов с хлоридами серы и бромом показывают, что фторированным производным P(III) присущ целый ряд особенностей, связанных прежде всего с низкой нуклеофильностью атома P(III) и затруднением отщепления фторалкила от квазифосфониевых интермедиатов. Это приводит к новым направлениям реакций и необычным путям стабилизации галогенфосфоранов и квазифосфониевых солей, таким как переход в соединения P(V) и P(III) через реакции обмена и диспропорционирования.

Из теоретических работ и данных по устойчивости соединений фосфора(V),^{246, 248} известно, что электроотрицательные группы стабилизируют молекулу фосфорана. Фторалкоксильные группы, как мы уже отмечали, обладают электроноакцепторными свойствами и эффективно стабилизируют фосфорановые структуры, поэтому синтезу устойчивых фосфоранов из R_F -фосфитов в литературе уделяется большое внимание.

Стабильные фосфораны **167** были синтезированы в работах^{95–97, 135, 140, 150} по реакции R_F -фосфитов с эфирами сульфеновой кислоты (схема 3).

Схема 3



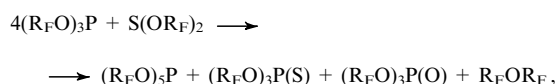


$\text{R}_F = \text{CF}_3\text{CH}_2, (\text{CF}_3)_2\text{CH};$

R^1	R^2	R^3
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$
Ph	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$
Ph	Ph	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$
$\text{C}_6\text{F}_5\text{O}$	$\text{C}_6\text{F}_5\text{O}$	$\text{C}_6\text{F}_5\text{O}$
$(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$	$(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$	$(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$
$(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$	$(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$	Ph
$(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$	Ph	Ph
$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$		$(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$
$-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$		$(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$
$-\text{MeNCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}-$		$(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$

Предполагается, что при взаимодействии R_F -фосфитов с эфирами сульфеновой кислоты происходит внедрение атома Р в связь S—О с образованием алкокситиофосфорана **168**. Такие смешанные фосфораны получены для $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$, $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$ ^{95,96} ($\delta_P = -50 \div -54$ м.д.). Далее фосфоран **168** реагирует по пути (а) еще с одной молекулой PhSOR_F , образуя пентаалкоксифосфоран **167**. Путь (b) реализуется в случае более донорных заместителей у атома фосфора.

При взаимодействии гексафторизопропилового эфира сульфоксиловой кислоты с фторалкилфосфитами образуется смесь продуктов.³⁴¹



$\text{R}_F = (\text{CF}_3)_2\text{CH}.$

3. Реакции фторалкоксипроизводных Р(III) с карбонильными соединениями и их аза-аналогами

Реакции фторалкоксипроизводных Р(III) с карбонильными соединениями были изучены для сравнительно небольшого числа карбонильных соединений, среди которых основное внимание было уделено гексафторацетону. Это не является случайным, поскольку последний образует с различными производными Р(III) σ^5 -1,3,2- или σ^5 -1,4,2-диоксафосфоланы, представляющие большой интерес в связи с их устойчивостью и возможностью изучения структуры соединений пентакоординированного фосфора, роль которых в биохимических процессах очень важна.^{143,347} Возрастает и значение фторалкоксифосфоранов в органическом синтезе.³⁴⁸

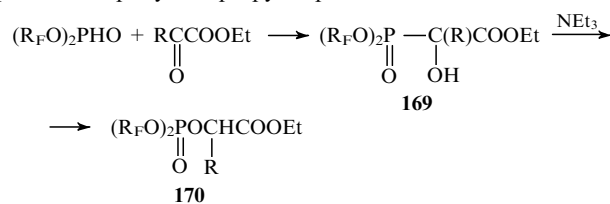
а. Бис(фторалкил)фосфиты

Бис(фторалкил)фосфиты являются более сильными кислотами, чем бис(алкил)фосфиты.⁴⁷ Нуклеофильность фосфора в Р(III)-таутомерной форме бис(фторалкил)фосфитов ниже, чем его нуклеофильность в бис(алкил)фосфитах. При взаимодействии бис(фторалкил)фосфитов с $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{O}$ в присутствии NEt_3 ^{160,266} были получены продукты фосфо-

нат-фосфатной перегруппировки — гексафторизопропилфосфаты. Фтордиалкилфосфиты легко присоединяются к фторалю и хлоралю с образованием 1-гидроксифосфонатов,^{62,208} которые при нагревании в присутствии NEt_3 превращаются в фосфаты или винилфосфаты. *N*-Фенилсульфонилимин гексафторацетона образует с бис(тетрафторпропил)фосфитом устойчивый 1-аминоалкилфосфонат.³⁴⁹

В работах^{350,351} изучена кинетика и механизм присоединения бис(фторалкил)фосфитов к бензилиденацетону, халкону, бутиловым эфирам коричной и *n*-метоксикоричной кислот, а также к эфиру фенилглиоксиловой кислоты. Отмечается пониженная реакционная способность бис(фторалкил)фосфитов в реакциях Абрамова и Пудовика, а также некоторые специфические черты их поведения, не свойственные обычным диалкилфосфитам. Так, например, избыток бис(фторалкил)фосфита в реакции с бензилиденацетоном в присутствии R_FONa приводит к снижению скорости реакции по сравнению со скоростью реакции диалкилфосфитов, что авторы связывают с образованием довольно прочных Н-комплексов между свободной кислотой и ее анионом.

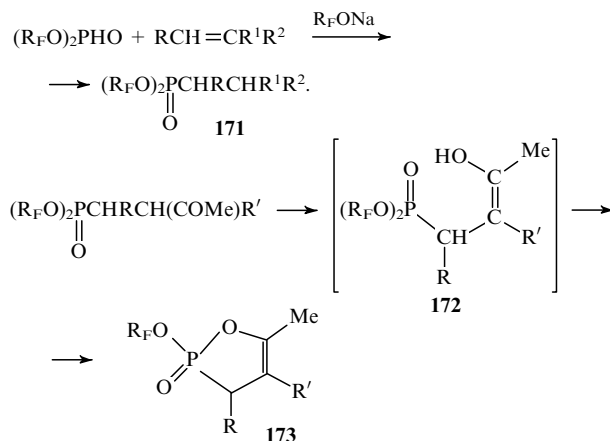
Эфиры α -кетокислот и мезоксалевоы кислот реагируют с бис(фторалкил)фосфитами с образованием 1-гидроксифосфонатов **169**. Фосфонат, полученный из этилового эфира пировиноградной кислоты ($\text{R} = \text{Me}$), в процессе перегонки частично подвергается фосфонат-фосфатной перегруппировке, а аналогичный фосфонат, синтезированный из эфира фенилглиоксиловой кислоты ($\text{R} = \text{Ph}$), полностью переходит в продукт перегруппировки **170**.^{99,352}



$\text{R}_F = \text{CF}_3\text{CH}_2, \text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2; \text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{COOEt}.$

Фторалкильные радикалы у атома фосфора в 1-гидроксиалкилфосфонате, полученном из бис(тетрафторпропил)фосфита и 2-ацетоксиэтилметилкетона, способствуют более легкому протеканию фосфонат-фосфатной перегруппировки по сравнению с фторалкильными радикалами в 1-гидроксиалкилфосфонате, полученном из диэтилфосфита.¹¹⁶

Реакции бис(фторалкил)фосфитов с этилиденацетилацетоном, этиловыми эфирами ацетоуксусной и бензилиденмалоновой кислот являются экзотермическими. В присутствии катализатора они приводят к фосфонатам **171**.³⁵³ При нагревании соединения **171** циклизуются (вероятно, через энольную форму **172**) в σ^4 -1,2-оксафосфолены **173**.



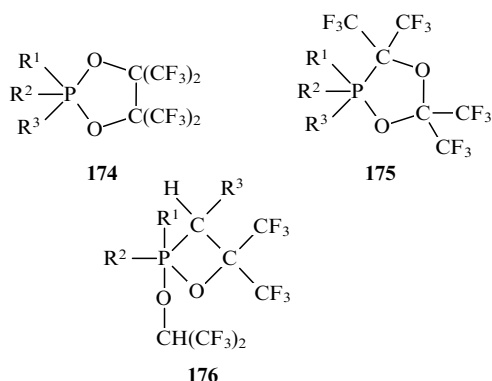
$\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}; \text{R}^1, \text{R}^2 = \text{MeCO}, \text{COOEt}; \text{R}_F = \text{CF}_3\text{CH}_2, \text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2.$

Аналог фосфонатов **171**, содержащий у атома фосфора, заместители OEt вместо OR_F, циклизуется в значительно более жестких условиях, чем соединения **171**, что связано с лучшей уходящей способностью фторалкоксильного радикала по сравнению с этоксилильным. Фосфонат **171**, полученный из неспособного к енолизации бензилиденмалонового эфира, не образует фосфолену **173**.

6. Фторалкилзамещенные фосфиты, фосфониты, фосфиниты и амидофосфиты

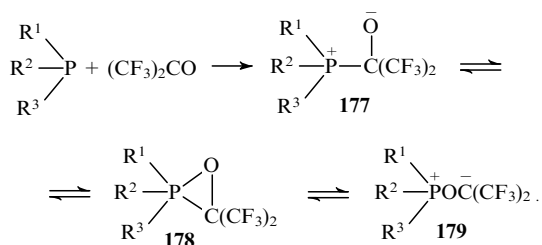
Фторалкилфосфиты, -амидофосфиты, -фосфиниты и -фосфониты были вовлечены в реакции с гексафторацетоном, ^{84–86, 118, 122, 130, 141, 155, 161, 177, 178, 354, 355} диацетилом, ¹⁶¹ перфтордиацетилом, ^{137, 140, 143, 144, 147} эфирами α-кетокислот, ³⁵¹ бензоилнитрилом, ⁹⁰ о-антрахиноном, ¹³³ диэтиловым эфиром мезоксаевой кислоты, ³⁵⁶ о-хлоранилом ^{357, 358} галогенсодержащими эфирами ди-, трифторацетокислот ^{356, 359} и пировиноградных кислот, ³⁶⁰ 1,1-дихлорацетофеноном, ²⁶⁶ пентафторфенилбромацетофеноном, ³⁶¹ диметилтрихлорацетилфосфонатом, ⁹⁰ фторированными альдегидами, ^{49, 208} хлоралем и бромалем. ^{362, 363}

Гексафторацетон образует с фторированными производными Р(III) фосфораны трех типов: σ⁵-1,3,2- и σ⁵-1,4,2-диоксафосфоланы **174** ^{85, 86, 118, 122, 130, 141, 142, 161, 177, 178, 355} и **175** ^{14, 86} соответственно, а также σ⁵-1,2-оксафосфетаны **176**. ^{84, 86, 122, 130, 155, 177, 178, 354} В случае фторалкилфосфитов образуются преимущественно σ⁵-1,3,2-диоксафосфоланы **174**.

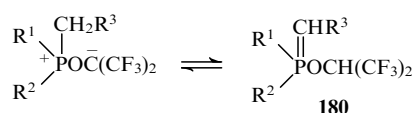


R¹, R², R³ = Ph, Et, Me, RO, (CF₃)₂CHO.

Предполагается, что первоначально происходит атака Р(III) по атому углерода карбонильной группы с образованием биполярного иона **177**, который через фосфоран **178** переходит в цвиттер-ион **179**.



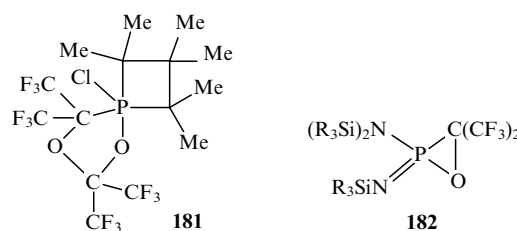
Если один из заместителей при атоме Р содержит протоны у α-углеродного атома, то возможен перенос такого протона на карбанионный центр биполярного иона **179** с образованием ильда **180**.



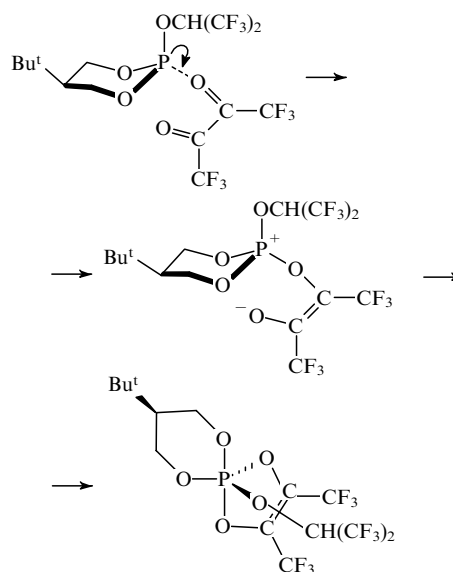
Присоединение второй молекулы ацетона к интермедиатам **177**, **179**, **180** приводит к конечным продуктам реакций **174–176**. Интермедиаты **177–179** не были обнаружены какими-либо методами.

Следует отметить, что анализ имеющихся данных о реакциях производных Р(III) с гексафторацетоном, при которых получаются σ⁵-1,4,2-диоксафосфоланы, ^{86, 122, 181, 364–369} не позволяет выявить причины образования последних и факторы, способствующие возникновению 1,3,2-диоксафосфоланов. 1,4,2-Диоксафосфоланы получены из производных Р(III) циклического и ациклического типов, содержащих как донорные (NR₂), так и акцепторные [F, OCH(CF₃)₂] заместители, а также объемные группы. Особенно эффектный пример приведен в работе, ³⁶⁶ где описан синтез фосфорана **181**.

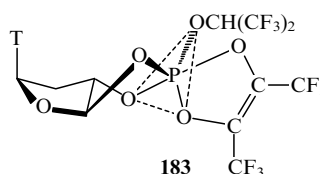
Структура соединения **182** интересна как модель интермедиата **178**, содержащего трехчленный цикл. ³⁷⁰



В работах ^{143, 144, 147} исследованы реакции циклических фторалкилфосфитов с перфтордиацетилом и показано, что они протекают стереоспецифично — с сохранением конфигурации у атома фосфора. Авторы считают, что это — следствие атаки Р(III) на атом кислорода.

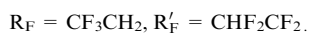
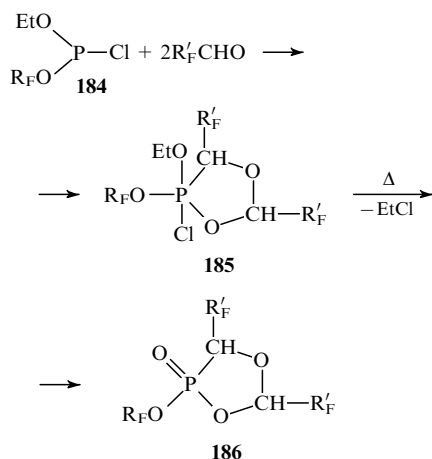


Фосфоран **183** предложен в качестве фосфорсодержащей модели Р(V)-интермедиата циклического нуклеотида для ферментативных реакций. Методом ЯМР (500 МГц) показано, что фосфоринановый цикл существует преимущественно в *твист*-конформации.



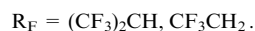
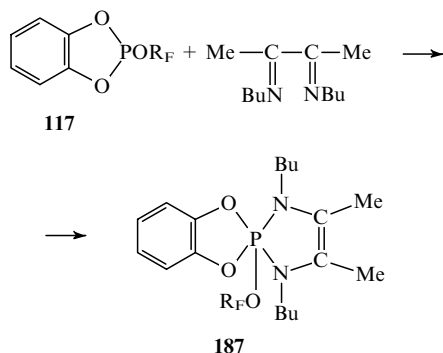
Фтораль и тетрафторпропаналь реагируют с фторалкилфосфитами ^{49, 208} и фторалкилхлорфосфитами ^{49, 136} с образованием σ⁵-1,4,2-диоксафосфоланов. Так, например,

хлорфосфит **184** образует неустойчивый промежуточный моноклорфосфоран **185** ($\delta_P = -40$ м.д.), легко переходящий в σ^5 -1,4,2-диоксафосфолан **186**:



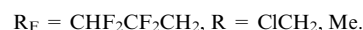
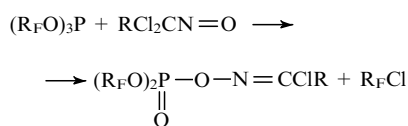
Диэтиловый эфир мезоксалевой кислоты,³⁵⁶ *o*-хлоранил,^{356, 357} этиловый эфир и нитрил фенилглиоксиловой кислоты³⁵² образуют с фторалкилфосфитами σ^5 -1,3,2-диоксафосфоланы; реакции протекают в более жестких условиях, чем с алкилфосфитами.

Описан единственный пример взаимодействия фторалкилфосфитов **117** с α -дииминами³⁷¹ с образованием σ^5 -1,3,2-диазафосфолена **187**.

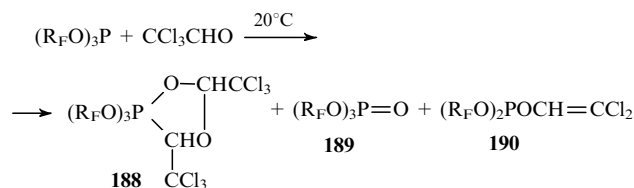


Следует отметить, что алкилфосфиты не взаимодействуют с моно- и дииминами.³⁷²

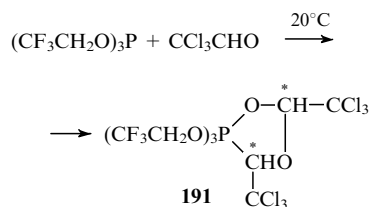
Карбонильные соединения, содержащие подвижный атом галогена, менее исследованы в реакциях с фторалкоксипроизводными P(III) — имеется всего несколько сообщений на эту тему. Так, трис(тетрафторпропил)фосфит реагирует по реакции Перкова с хлоралем (в пробирке из нержавеющей стали, температура $> 200^\circ\text{C}$),^{60, 62} с галогенсодержащими эфирами ди-, трифторацетоксусных³⁵⁸ и пировиноградной кислот,⁹⁰ с 1,1-дихлорацетофеноном,²⁶⁷ пентафторфенилбромацетофеноном³⁶¹ и диметилтрихлорацетилфосфонатом.⁹⁰ По типу реакции Перкова протекает взаимодействие указанного трис(тетрафторпропил)фосфита и с полихлорнитрозотанами.³⁷³



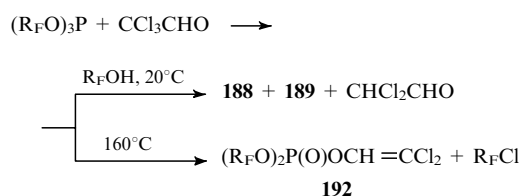
Повторное детальное исследование реакции трис(фторалкил)фосфитов с хлоралем показало,³⁶³ что она начинается уже при 20°C и приводит в основном к σ^5 -1,4,2-фосфорану **188**, фосфату **189** и незначительным количествам винилфосфита **190**.



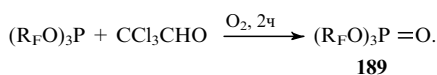
Нижне кратко обобщены принципиальные результаты, полученные при изучении реакций фторалкилфосфитов с хлоралем.^{103, 362, 363, 374, 375} Прежде всего удалось доказать обратимость образования фосфорана **188**, распадающегося при 100°C на исходные соединения и вновь возникающего при 20°C .³⁶⁰ В случае трис(трифторэтил)фосфита соответствующий фосфоран **191** был выделен в виде одного диастереомера,³⁷⁵ стереоселективность реакции составляет $> 90\%$.



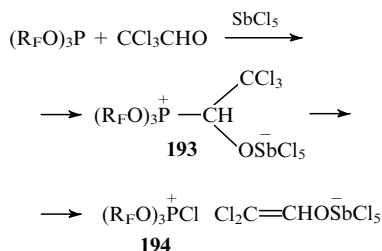
Весьма необычный факт обнаружен при проведении реакции фосфита $(\text{R}_F\text{O})_3\text{P}$ с хлоралем в присутствии спирта R_FOH : наряду с фосфатом **189**, доля которого возрастает, образуется и фосфоран **188**.^{103, 363} Продукт реакции Перкова — винилфосфат **192** — образуется лишь при 160°C .^{60, 62, 363} Отсюда следует, что фторалкилфосфиты реагируют с хлоралем преимущественно по карбонильной группе, однако в небольшой степени происходит также дехлорирование заместителя CCl_3 .



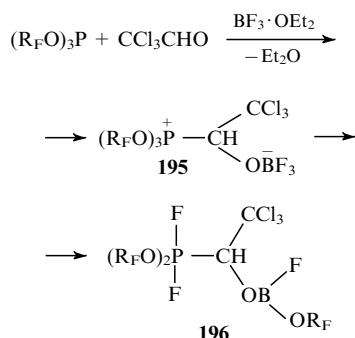
Хлораль оказался эффективным катализатором окисления фторалкилфосфитов кислородом.³⁶²



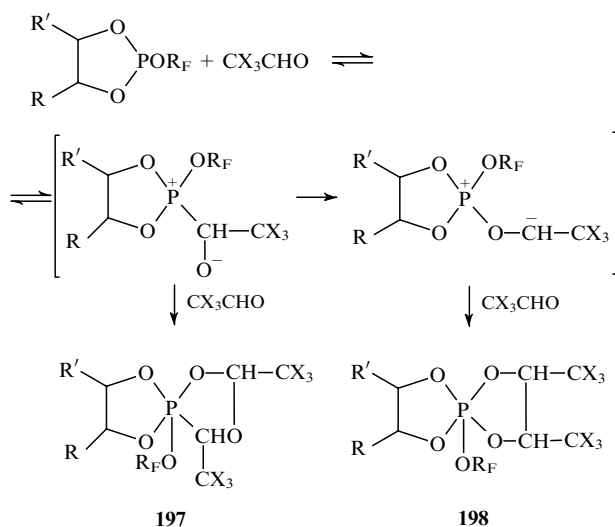
Первоначальную атаку углерода карбонильной группы подтверждают и результаты реакции фторалкилфосфитов с хлоралем в присутствии кислот Льюиса.³⁷⁴ При использовании SbCl_5 был получен бетаин **193** со связью P—C, стабилизированный координацией с кислотой Льюиса по анионному центру. При 20°C бетаин **193** медленно превращается в квазифосфониевую соль **194** со связью P—Cl.



Бетаин **195** ($\delta_P = 26$ м.д.), полученный при взаимодействии трис(фторалкил)фосфита с хлоралем в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, при нагревании претерпевает различные превращения, одно из которых — внутримолекулярное фторирование до дифторфосфорана **196** ($\delta_P = -57.9$; $J_{\text{PF}} = 894$ Гц).³⁶³



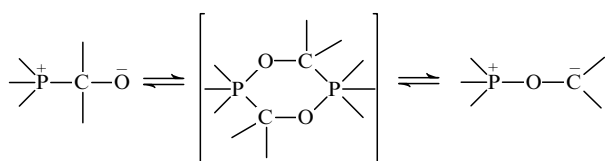
Несимметричные фторалкилфосфиты ($\text{R}_\text{f}\text{O}$)₂POR, содержащие один нефторированный заместитель, образуют в реакции с хлоралем устойчивые при 20°С σ^5 -1,4,2-фосфоланы со связью P—C [R = Et, (EtO)₂P(O)CH₂].¹¹³ Такой же результат был получен нами для циклических фторалкилфосфитов.^{138, 139} При этом для хлорала впервые были выделены как σ^5 -1,4,2- (197), так и σ^5 -1,3,2-диоксафосфоланы (198), структура которых подтверждена данными ЯМР (δ_P = –20 ÷ –30 м.д. для 197 и –42 ÷ –50 м.д. для 198). Бромаль образует только 1,4,2-диоксафосфоланы 197.



R = R' = H, Me; R = H, R' = Me; R = α -Me, R' = β -Me(*d,l*);

$$R_F = \text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2; X = \text{Cl, Br.}$$

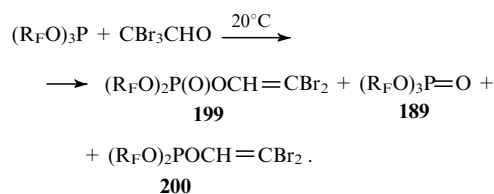
В литературе имеются две точки зрения на механизм перегруппировки $\text{P}^+-\text{C}-\text{O}^- \rightarrow \text{P}^+-\text{O}-\text{C}^-$. Одна из них принадлежит Рамирецу,³⁷⁶ который считает, что перегруппировка протекает через образование шестичленного циклического дифосфорана, т.е. является бимолекулярной. Недавно такой циклический дифосфоран был получен из PhCHO и пинаконэтилфосита,³⁷⁷ что подтверждает этот механизм.



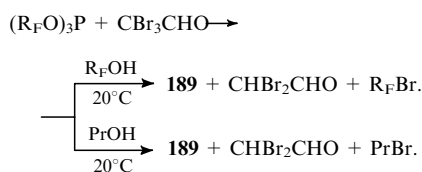
Согласно второй точке зрения перегруппировка включает образование трехчленного переходного состояния (или интермедиата) на пути к РОС-аддукту, т.е. протекает по мономолекулярному пути.^{378, 379} Теоретически нельзя исключить и возможность непосредственной электрофильной атаки Р по атому кислорода группы $C=O$.³⁷⁹

При одновременном образовании $\sigma^{5-1,3,2-}$ и $\sigma^{5-1,4,2-}$ диоксафосфоланов на их соотношении должно сказаться разбавление. При одновременной атаке по атомам О и С группы $C=O$ разбавление реакционной смеси не должно приводить к существенному изменению соотношения фосфоранов **197**:**198**. В случае перегруппировки, протекающей по бимолекулярному механизму, разбавление должно уменьшать долю фосфорана **198**. При реализации атаки атома Р по атому С группы $C=O$ с внутримолекулярной перегруппировкой доля фосфорана **198** должна возрастать с разбавлением. Полученные в работе¹³⁹ экспериментальные данные для *d,l*-2,3-бутиленгликольтетрафторпропилфосфита и хлораля показывают, что с разбавлением доля фосфорана **198** возрастает, а изомера **197** падает, что подтверждает внутримолекулярный характер перегруппировки $P^+ - C - O^- \rightarrow P^+ - O - C^-$ в случае хлораля.

Результаты, полученные при изучении реакции бромаля с фторалкилфосфитами, отличаются от таковых для хлоралей.^{363, 375} Бромаль значительно более реакционноспособен, чем хлораль. При использовании бромаля в качестве основных продуктов образуются винилфосфат **199** и фосфат **189**. В небольшом количестве обнаружен также дибромвинилфосфит **200**.

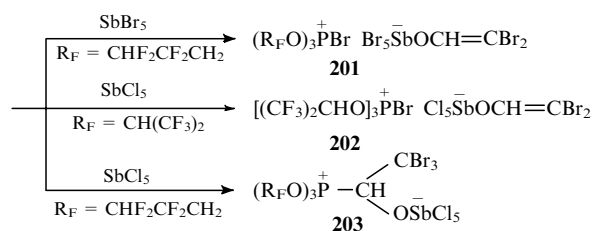


Проведение этой реакции в присутствии спирта приводит к фосфату **189** (выход $\sim 97\%$) и альдегиду CHBr_2CHO . Эта реакция была предложена в литературе в качестве тестовой на галогенофильный механизм.^{380, 381} При этом даже использование значительно менее кислого спирта — пропанола — дает свыше 90% фосфата **189**.^{103, 363}

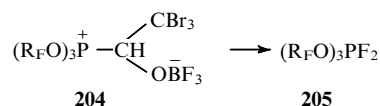

$$R_F = \text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2.$$

Учитывая разницу в реакционной способности между хлоралем и бромалем, а также тот факт, что в реакции Перкова стадией, определяющей скорость, является нуклеофильная атака атома фосфора, был предложен^{103, 363} галогенофильный механизм в реакции фторалкилфосфитов с бромалем.

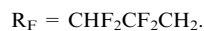
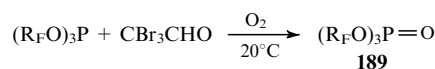
Использование в реакции с бромалем третьего реагента — кислоты Льюиса — в целом подтверждает атаку по атому брома, но здесь определенную роль играет экранирование как карбонильной группы, так и атома фосфора объемными заместителями. Так, если в качестве кислоты Льюиса применяют SbBr_5 , то образуется квазифосфониевая соль **201** со связью $\text{P}-\text{Br}$. Аналогично из разветвленного трис(гексафторизопропил)фосфита и SbCl_5 получается соль **202**.¹⁰³ Взаимодействие же комплекса $\text{CBr}_3\text{CHO} \cdot \text{SbCl}_5$ с трис(тетрафторпропил)фосфитом приводит к образованию бетаина **203**.³⁷⁴



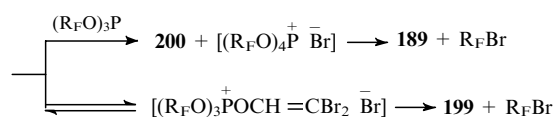
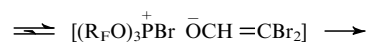
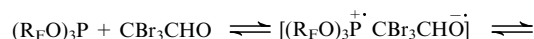
Бетаин **204**, стабилизированный координацией с BF_3 , в результате выдерживания при $20^\circ C$ превращается в дифторфосфоран **205** ($\delta_P = -77.9$ м.д., $^1J_{PF} = 729.6$ Гц).



При барботировании кислорода в смесь фосфита с бромалем с выходом 100% образуется продукт окисления — фосфат **189**.³⁶²



Это весьма важный результат, указывающий на возникновение в ходе реакции фторалкилфосфитов с бромалем радикальных частиц, т.е. на одноэлектронный перенос. Только в этом случае возможен катализ реакции фосфитов с парамагнитным кислородом. Ниже представлен возможный механизм взаимодействия фторалкилфосфитов с бромалем.¹⁰³

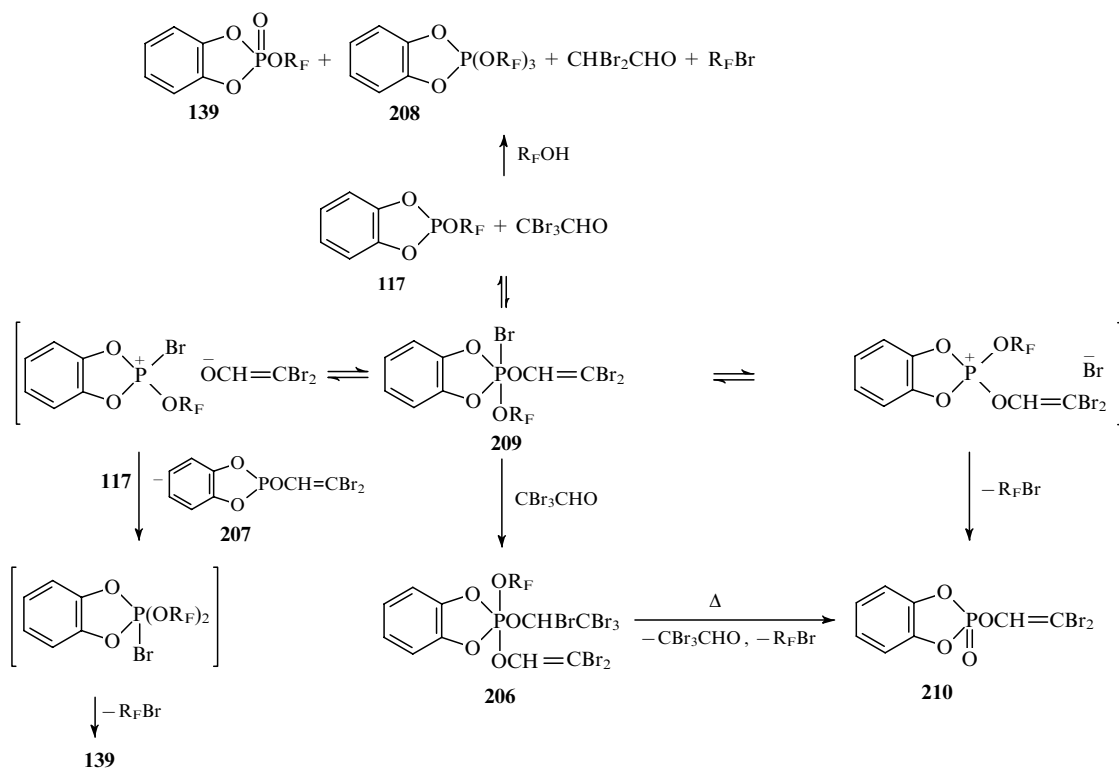


Отметим, что возникновение небольших количеств винилфосфита, так же как и бромфосфитов в реакциях с бромом, связано с лигандным обменом промежуточных квазифосфониевых интермедиатов с исходным фторалкилфосфитом.

Взаимодействие фосфита **117** с хлоралем и бромалем протекает сложно.^{103, 382, 383} В реакции с хлоралем наряду с σ^5 -1,3,2- и σ^5 -1,4,2-диокафосфоланами были обнаружены производные P(III), образующиеся при расщеплении группы CCl_3 и являющиеся продуктами диспропорционирования.³⁸³

Замена хлорала на бромаль приводит к возрастанию вклада процессов, сопровождающихся частичным восстановлением группы CBr_3 . Продуктами реакции являются моноциклический пентаалкоксифосфоран **206**, фосфат **139** и небольшое количество винилфосфита **207** (схема 4).³⁸² Удалось также обнаружить интересный факт ускорения рассматриваемой реакции при УФ-облучении.¹⁰³ Эти данные, а также результаты взаимодействия кислорода с фосфитом **117** в присутствии бромаля, приводящего к фосфату **139**, указывают на одноэлектронный перенос в реакции с бромалем. Взаимодействие фосфита **117** с бромалем в присутствии R_FOH приводит к фосфату **139**, фосфорану **208** и дибром-ацетальдегиду, что также подтверждает атаку атомом фосфора атома брома бромаля. При проведении последней реакции в присутствии основания фосфоран **208** становится единственным продуктом реакции, содержащим фосфор.³⁸²

Схема 4



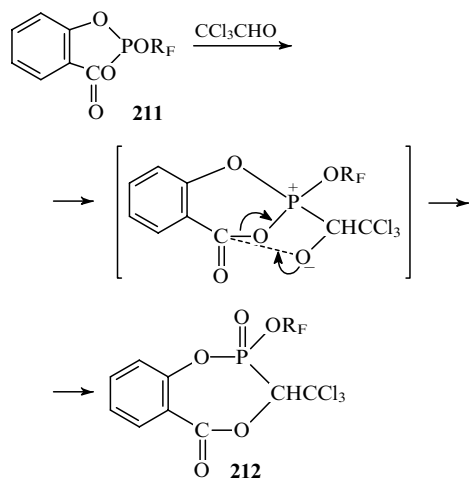
При нагревании фосфоран **206** распадается до винилфосфата **210**; его длительное выдерживание при комнатной температуре в кислой среде приводит в результате симметризации к образованию различных фосфоранов, содержащих как один, так и два пирокатехиновых фрагмента и различные ациклические заместители.

Таким образом, реакция фосфита **117** с бромалем протекает по галогенофильному механизму с промежуточным образованием бромфосфорана **209**, который присоединяется по связи C=O бромала, давая фосфоран **206**. Монобромфосфоран **209** неустойчив и при 20°C распадается до винилфосфата **210**.

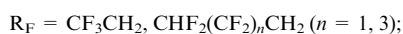
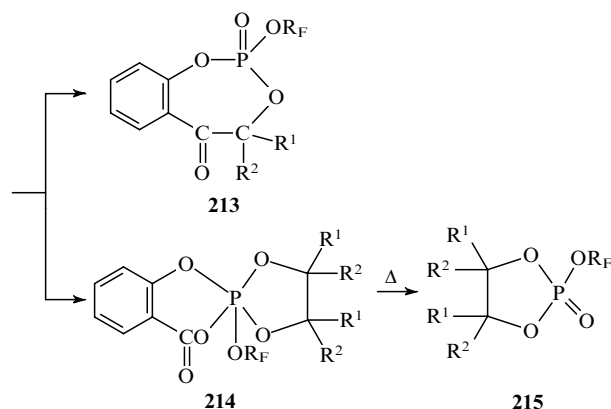
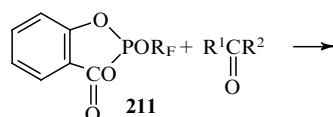
в. 2-Фторалкил-4-оксо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфоринаны

Эффект стабилизации фторалкоксизаместителем пентакоординированной структуры фосфора позволяет получить спирофосфораны с эндоциклическим фрагментом РОС(О). Искользованные в этих реакциях фосфорилированные производные салициловой кислоты (салицилфосфиты) представляют значительный интерес в качестве реагентов в синтезе фосфорсодержащих природных соединений,³⁸⁴ выполняющих функции ацилирующего и фосфорилирующего агентов одновременно. Салицилфторалкилфосфиты были вовлечены в реакции с гексафторацетоном,^{165, 385} эфирами трифторпировиноградной,^{386–388} пировиноградной^{360, 388} и мезоксалево́й кислот,^{356, 388} с хлоралем,³⁸⁹ бромалем,³⁵⁹ диметилтрихлорацетилфосфонатом,³⁸³ галогенсодержащими эфирами ди- и трифторацетоксусных кислот,^{358, 359} с α-дикетонами и α,β-непредельными кетонами,^{390, 391} а также с иминами.³⁹²

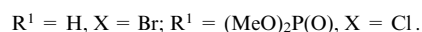
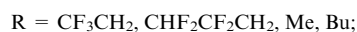
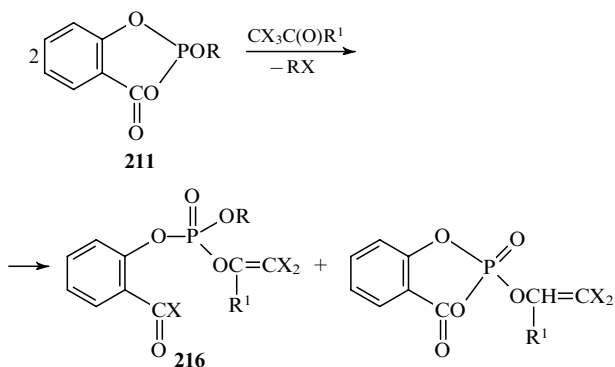
Весьма своеобразно реагируют салицилфторалкилфосфиты **211** с хлоралем и бромалем, причем в первом случае 1,4,2-диоксафосфепаны **212** образуются со стереоселективностью > 90%.³⁸⁹



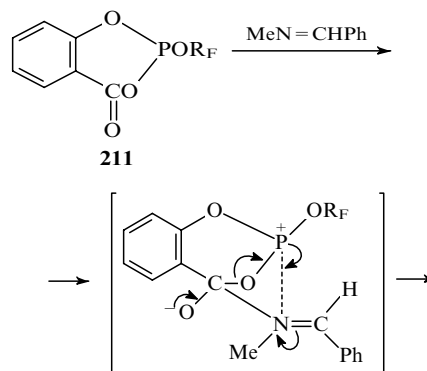
При взаимодействии гексафторацетона и этилового эфира пировиноградной кислоты с соединениями **211** получают 1,3,2-диоксафосфепаны **213**. Весьма необычно реагируют метиловый и диэтиловый эфиры трифторпировиноградной и мезоксалево́й кислот, которые при –40°C образуют σ⁵-спирофосфораны **214**, а при 80°C — продукты **213**. Соединения **214**, содержащие фрагмент салициловой кислоты, легко элиминируют его при нагревании, превращаясь в σ⁴-1,3,2-диоксафосфоланы **215**.

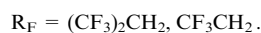
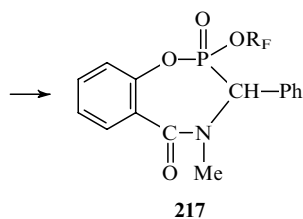


Бромаль и диметилтрихлорацетилфосфонат, более реакционноспособные, чем хлораль, образуют с салицилфторалкилфосфитами **122** винилфосфаты **216** — продукты реакции Перкова, при этом имеет место 100%-ное раскрытие цикла. Нефторированные салицилфосфиты **211** образуют как циклические, так и нециклические винилфосфаты. При нагревании последних происходит циклизация.^{359, 383}

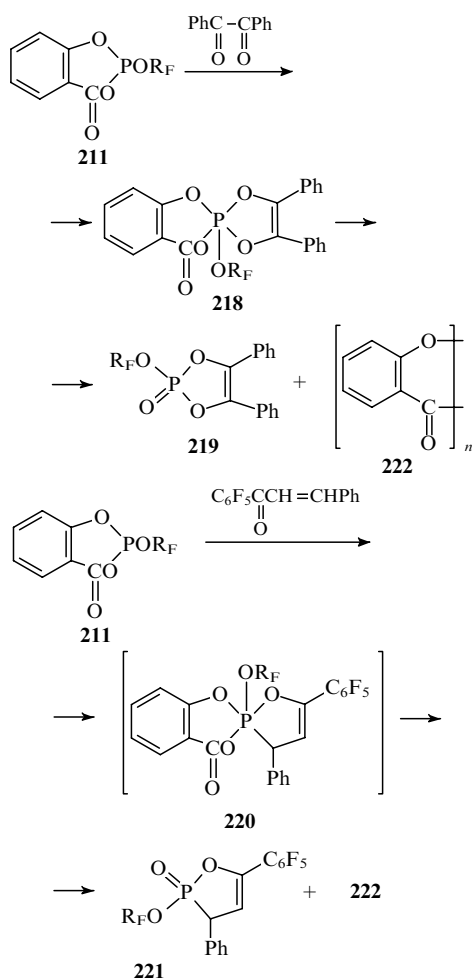


Салицилфторалкилфосфиты **211** легко взаимодействуют с иминами с образованием 1,4,2-оксазафосфепанов **217**.³⁹² Предполагается, что в качестве нуклеофила выступает атом азота имина.





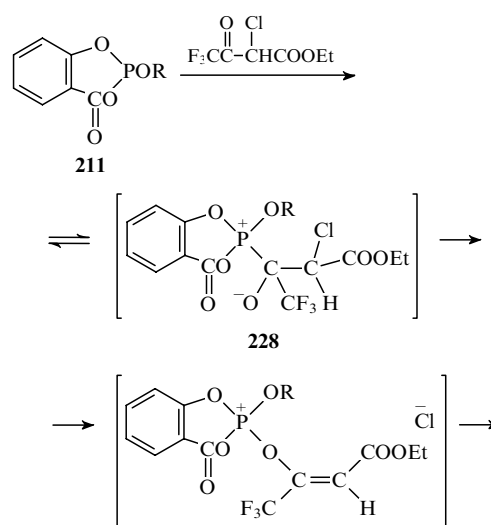
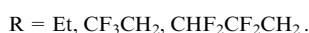
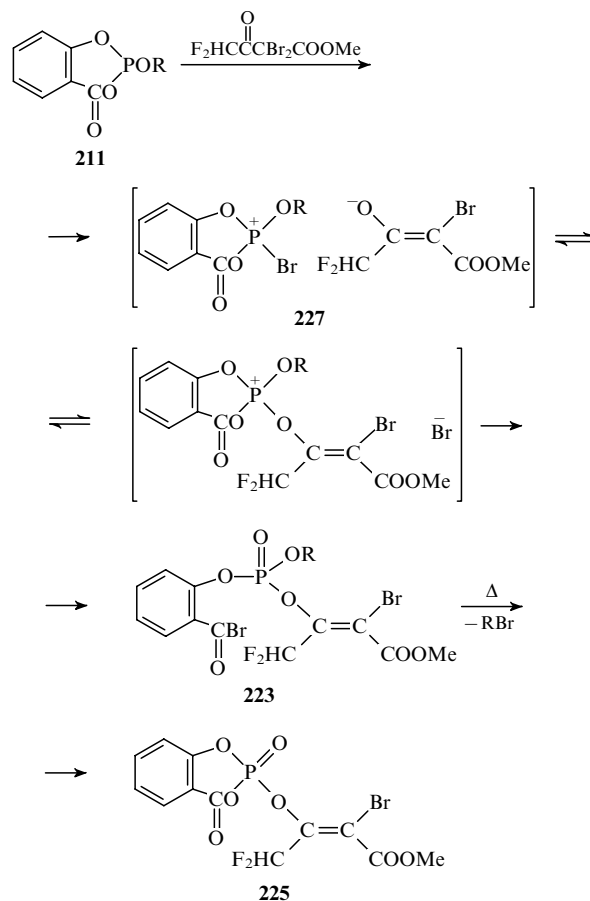
Дибензоил образует с фосфитом **211** ($R_F = CF_3CH_2$) неустойчивый σ^5 -1,3,2-диоксафосфолен **218**, который при нагревании легко элиминирует фрагмент салициловой кислоты, превращаясь в σ^4 -1,3,2-диоксафосфолен **219**.^{390, 391}

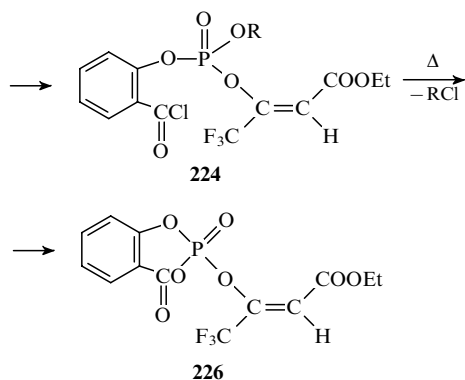


Несмотря на наличие акцепторного пентафторфенильного заместителя, 1-пентафторфенил-3-фенилпроп-2-ен-1-он (*транс*-изомер) реагирует с салицилтрифторэтилфосфитом лишь при нагревании.^{390, 391} Так же как и в случае дибензоила, конечным продуктом является σ^4 -1,2-оксафосфолен **221**, не содержащий фрагмента салициловой кислоты. Первоначально образующийся продукт 1,4-присоединения — фосфоран **220** — неустойчив и в условиях реакции распадается до фосфолена **221**.

Эфиры галогензамещенных ацетоксусных кислот реагируют с салицилфосфитами **211** по реакции Перкова с региоселективным расщеплением ангидридного фрагмента (в случае салицилфторалкилфосфитов) или частичным отщеплением ациклического радикала (в случае салицилалкилфосфитов).^{358, 359} Реакции обладают высокой стереоселективностью и при использовании дибромзамещенного эфира приводят к изомерам **223** с *транс*-расположением сложноэфирной группы и фрагмента, содержащего фосфор (выход

более 90%), а в случае хлорзамещенного эфира — к термодинамически более устойчивым *цис*-изомерам **224** (выход 60–80%). Фосфаты **223** и **224** при нагревании циклизуются с образованием соединений **225** и **226**. Учитывая большую реакционную способность дибромэфира по сравнению с хлорэфиром можно допустить, что при использовании первого реализуется галогенофильный механизм (интермедиат **227**), а в случае хлорэфира происходит атака по атому углерода карбонильной группы (интермедиат **228**).



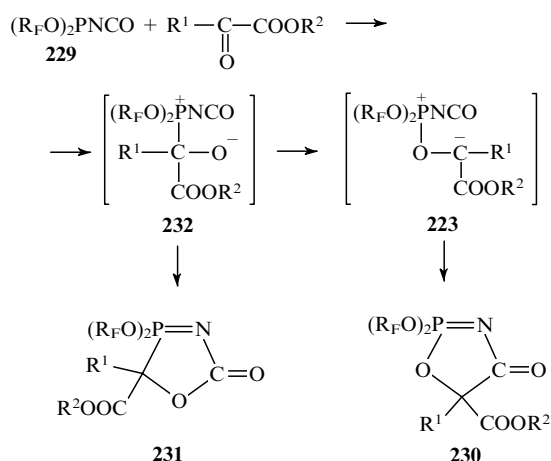


R = Et, CF₃CH₂, CHF₂CF₂CH₂.

г. Бис(фторалкил)изоцианатофосфиты

Введение фторированных заместителей в молекулы изоцианатофосфитов приводит не только к снижению нуклеофильности атома фосфора в этих соединениях в реакциях с карбонильными соединениями и их аза-аналогами, но и определяет целый ряд специфических особенностей поведения этих изоцианатов: образование продуктов димеризации σ⁴-1,3,2-оксазафосфолинов и полное отсутствие продуктов имид-амидной перегруппировки, циклоприсоединение по связи P=N, выделение устойчивых фосфоранов.^{89, 90, 117, 233, 352, 393} Некоторые аспекты влияния фторалкильных групп на реакционную способность изоцианатофосфитов в реакциях с карбонильными соединениями продемонстрированы в работе³⁴⁵.

Так, для взаимодействия фторалкилизаноцианатофосфита **229** с эфирами фенилглиоксиловой и пировиноградной кислот характерно образование устойчивых σ⁴-1,3,2- и σ⁴-1,3,4-оксазафосфолинов **230**, **231**.^{117, 361} Оксазафосфолины, полученные из незамещенных изоцианатофосфитов, неустойчивы и быстро подвергаются имид-амидной перегруппировке.^{394, 395}

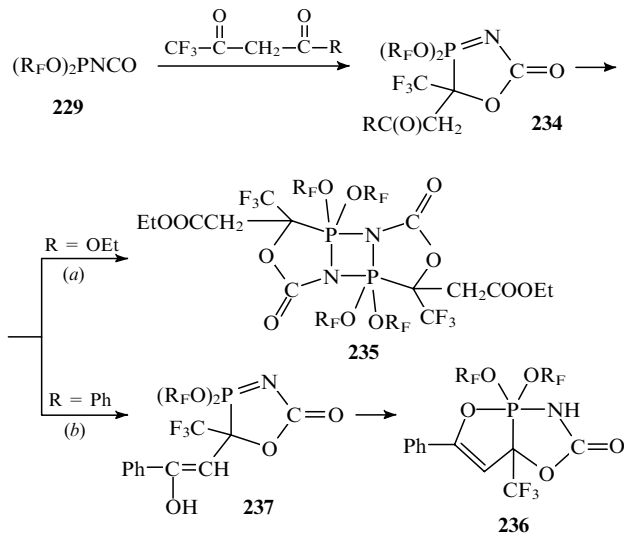


R_F = CHF₂CF₂CH₂; R¹ = Me, Ph; R² = Me, Et.

Предполагается, что в случае соединения **229** имеет место первоначальная атака фосфора по углероду карбонильной группы с образованием биполярного иона **232**, который далее претерпевает либо внутримолекулярную циклизацию с образованием продукта **231**, либо фосфонат-фосфатную перегруппировку в биполярный ион **233** и последующую циклизацию в фосфолин **230**.

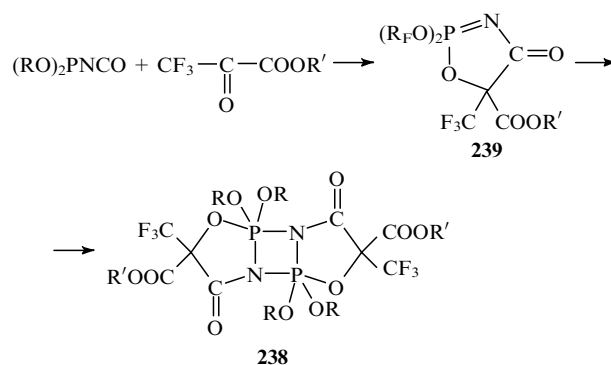
Снижение реакционной способности фторалкилизаноцианатофосфитов по сравнению с нефторированными аналогами в реакциях с этиловым эфиром фенилглиоксиловой кислоты и дибензоилом показано методом дифференциального термического анализа.¹¹⁷

В реакциях изоцианатофосфита **229** с трифторацетоуксусным эфиром^{393, 396} и бензоилтриформилацетоном³⁹⁷ соответствующий промежуточный 1,3,4-оксазафосфолин **234** в первом случае димеризуется с образованием дифосфатрициклодекана **235** (путь *a*), а во втором превращается в бициклооктен **236** в результате внутримолекулярной циклизации через енольную форму **237** (путь *b*).



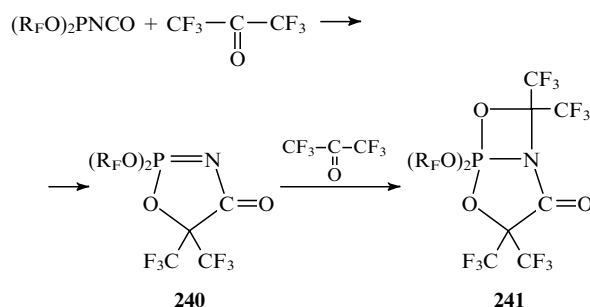
R_F = CHF₂CF₂CH₂.

Бис(тетрафторпропил)изоцианатофосфит и дифенилизаноцианатофосфит образуют с эфирами трифторпировиноградной кислоты димеры **238** (промежуточным продуктом этих реакций является σ⁴-1,3,2-оксазафосфолины **239**), тогда как взаимодействие диметилизоцианатофосфита с этими эфирами приводит к смеси σ⁴-1,3,2- и σ⁴-1,4,2-оксазафосфолинов.³⁹⁸



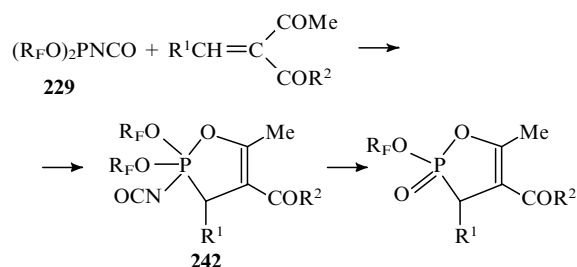
R = CHF₂CF₂CH₂, Ph; R' = Me, Et.

В отличие от эфиров трифторпировиноградной кислоты, гексафторацетон присоединяется к промежуточному фосфолину **240** с образованием фосфабициклопептанов **241**.^{361, 398}



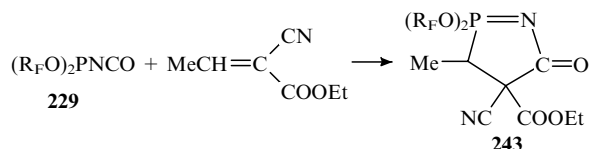
R = CHF₂CF₂CH₂, CF₃CH₂.

Относительно устойчивые промежуточные σ^5 -1,2-оксафосфолены **242** удалось обнаружить методом ЯМР ^{31}P в реакциях фторалкилизотиоцианатофосфита **229** ($\text{R}_\text{F} = \text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$) с алкилиден- β -дикарбонильными соединениями.³⁹⁹



$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Ph}; \text{R}^2 = \text{Me}, \text{OEt}; \text{R}_\text{F} = \text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$.

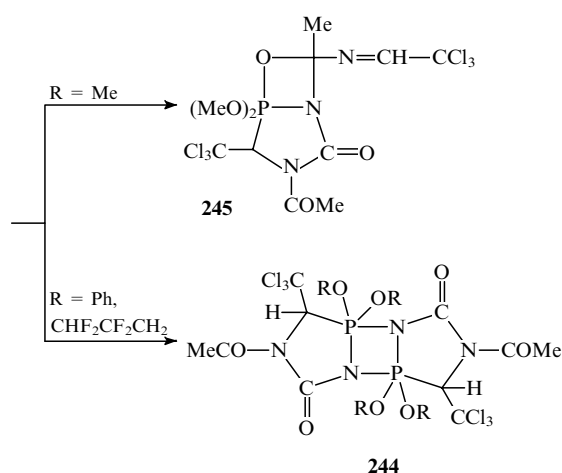
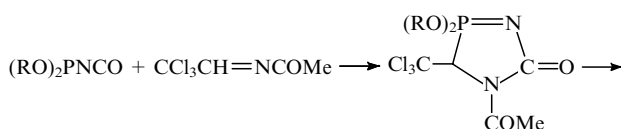
Фторированные заместители стабилизируют структуру σ^4 -1,2-азафосфолина **243**, образующегося в реакции фосфита **229** с этилиденциануксусным эфиром.



$\text{R}_\text{F} = \text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$.

Такая стабилизация обусловлена высокой устойчивостью связи $\text{R}_\text{F}-\text{O}$ к расщеплению, которое легко происходит в процессе имид-амидной перегруппировки R_H -изоцианатофосфитов.

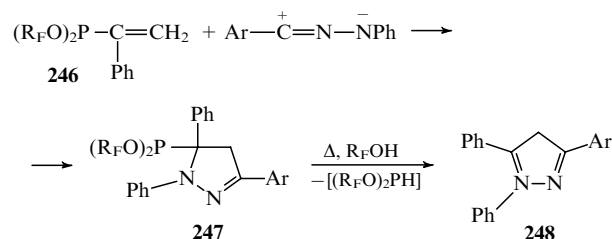
Бис(тетрафторпропил)- и дифенилизотиоцианатофосфиты образуют с *N*-трихлорэтиленацетиламин замещенные дифосфатрициклодеканы **244**,⁴⁰⁰ тогда как диметилизотиоцианатофосфит дает фосфабициклопептан **245**.



д. Фторалкилзамещенные алкинил- и алкинилфосфониты

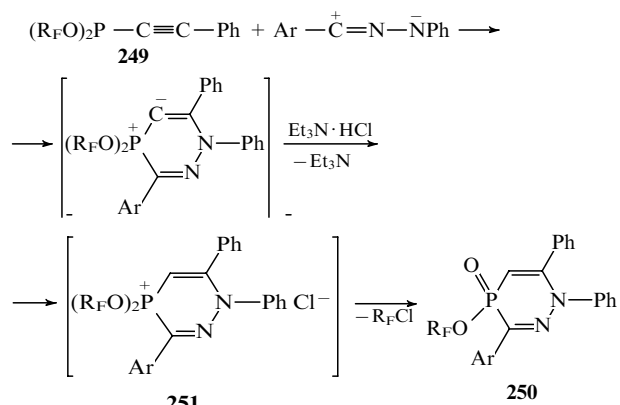
Фторалкилсодержащие алкинил- и алкинилфосфониты, впервые полученные в работах^{401–403}, были вовлечены в реакции с нитриллиминами. Реакции обычных алкинилфосфонитов с

нитриллиминами протекают с участием фосфора как реакционного центра и приводят к продуктам [3+3]-циклоприсоединения.⁴⁰⁴ Фторированный фосфонит **246** реагирует по схеме [3+2]-циклоприсоединения без включения атома фосфора в гетероцикл. Образующиеся пиразолины **247** ($\delta_\text{P} = 187\text{--}189$ м.д.) неустойчивы и при нагревании превращаются в производные пиразола **248**.



$\text{Ar} = \text{Ph}, 4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4, \text{R}_\text{F} = \text{CF}_3\text{CH}_2$.

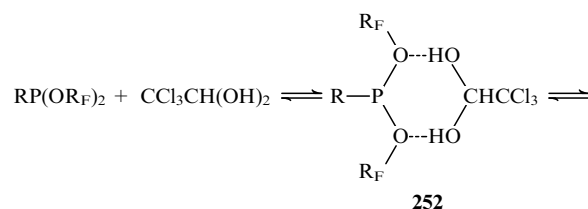
Алкинилфосфонит **249**, как и его аналог, не содержащий фтора, реагирует с нитриллимином по схеме [3+3]-циклоприсоединения с образованием производных σ^4 -1,2,4-диазафосфорина **250**. Предполагается, что реакция протекает через промежуточное образование фосфониевых солей **251**.⁴⁰²

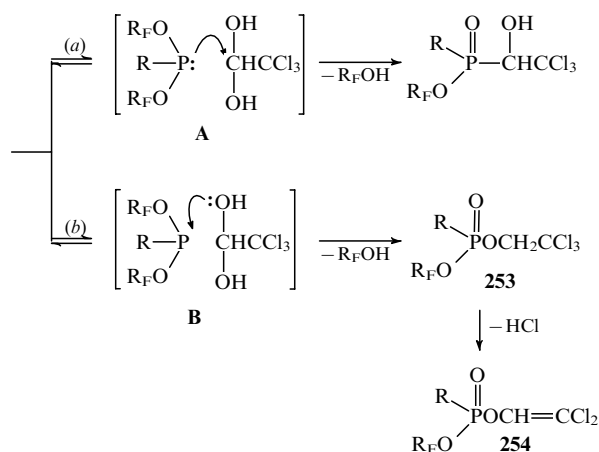


$\text{R}_\text{F} = \text{CF}_3\text{CH}_2$.

4. Реакции фторалкилфосфитов с гидратами альдегидов

Реакции фторалкилфосфитов с гидратами альдегидов имеют ряд особенностей, поэтому они рассматриваются в отдельном разделе. В серии работ^{124, 405–414} было показано, что при взаимодействии фторалкилфосфитов с гидратами альдегидов образуются фосфаты и α -гидроксифосфонаты. Так, например, гидраты $\text{CF}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ и $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{OH})_2$ образуют фосфаты,⁴⁰⁵ а хлоральгидрат и $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}(\text{OH})_2$ ($n = 1, 2, 3$) дают преимущественно α -гидроксифосфонаты.^{408, 410, 411} Подробно эта реакция рассмотрена на примере хлоральгидрата.⁴¹² Авторы работы⁴¹² считают, что на первой стадии возникает «молекулярный ассоциат» **252**, в котором происходит либо атака фосфора по углероду (А), либо кислорода по фосфору (В), приводящие к α -гидроксифосфонату и фосфату соответственно.

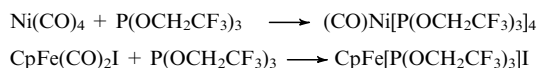
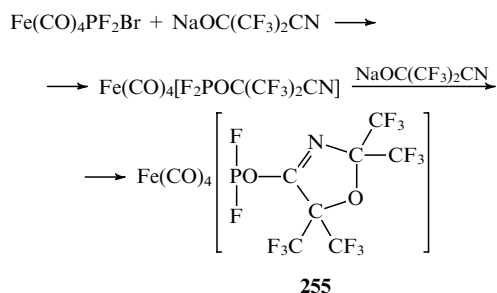




Следует отметить, что вызывает сомнение не только структура «молекулярного ассоциата» **252**, но и путь образования фосфата **254** (путь *b*), предполагающий элиминирование HCl из трихлорэтилфосфата **253**, так как известно, что соединения P(III) и P(V) с заместителем OCH₂CCl₃ весьма устойчивы (например, квазифосфониевые соли,^{46,211,415} а атомы кислорода в группе P—O—R_F очень слабые доноры (электронная плотность на этих атомах понижена благодаря акцепторному эффекту заместителя R_F).

5. Комплексообразование

Имеется всего несколько работ,^{294,416–418} в которых описано применение фторалкоксипроизводных P(III) в синтезе комплексов железа и никеля.



Предложенное в работе⁴¹⁶ строение комплекса **255** было подвергнуто сомнению¹⁸⁸ из-за сложной картины ИК-спектров (более семи полос ν_{C=O}), что связано с протеканием побочных реакций и гидролизом.

V. Заключение

Проведенный анализ реакционной способности и систематическое описание синтеза и свойств фторалкилсодержащих производных P(III) позволили выявить, с одной стороны, целый ряд особенностей получения и химического поведения фторалкилфосфитов, связанных с влиянием фторированных заместителей на атом фосфора, а с другой стороны, получить много новых данных, касающихся механизма известных реакций, таких как взаимодействие с галогенами, галогенидами серы и галогенкарбонильными соединениями и т.д. В целом введение атомов фтора приводит к уменьшению нуклеофильности атома P(III) и снижению скорости реакций, поскольку в большинстве рассмотренных случаев нуклеофильная атака атомом фосфора, вероятно, является стадией, определяющей скорость реакции. Однако введение

акцепторных фторированных заместителей не сказывается на скорости взаимодействия с бромом и диалкилфосфонсульфенилхлоридами, что связано, на наш взгляд, с легкой поляризуемостью атомов хлора и брома.

Наличие во фторалкилфосфитах значительного дефицита электронной плотности на атоме фосфора и НЭП с довольно высоким значением ПИ придает этим соединениям характер бифильного реагента, способного как к нуклеофильной, так и к электрофильной атаке. В некоторых реакциях даже трудно определить, в качестве какой частицы выступает фосфор (электрофильной или нуклеофильной), что может быть связано, с нашей точки зрения, с орбитальным контролем в этих реакциях, в которых первоначальный акт представляет собой двухстороннее обменное взаимодействие (*n_P–π**)- и (*σ*–n*)-типов, где *n_P* — НЭП атома фосфора и *σ** — разрыхляющая орбиталь связи R_FO—P, локализованная на фосфоре и являющаяся НСМО, а *π** и *n* — НСМО и ВЗМО органических реагентов.⁴¹⁹ Возможность применения правил орбитального контроля к реакциям фосфинов с алкилгалогенидами и карбонильными соединениями обсуждена в недавно вышедшей статье⁴²⁰.

Изучение фторалкилфосфитов как потенциальных бифильных реагентов в реакциях с различными нуклеофильными и электрофильными реагентами является перспективным не только потому, что возможны новые направления превращений и новые пути стабилизации промежуточных продуктов, но и чисто в практическом аспекте — для очень мягкого фосфорилирования природных спиртов и синтеза новых типов фосфорилирующих агентов и производных фосфора, обладающих разносторонними полезными свойствами.⁵⁵

Одними из наиболее важных и интересных отличий фторалкилфосфитов от R_H-производных являются снижение скорости отщепления фторалкила от фосфониевого центра и эффект стабилизации промежуточных структур фосфоранового и фосфониевого типов. Возрастание устойчивости квазифосфониевых соединений обусловлено устойчивостью связи O—R_F. В некоторых случаях расщепления связи R_F—O вовсе не происходит, хотя для R_H-производных P(III) стадия дезалкилирования осуществляется достаточно легко и подчиняется в целом закономерностям нуклеофильного замещения у атома углерода по механизму S_N2 (реакции Перкова, Арбузова и неклассические варианты последней). В этом плане эффект ослабления нуклеофильных свойств атома P(III) оказывается более значимым, чем эффект увеличения электрофильности атома углерода CH₂ во фрагменте R_FCH₂O.

Следствием замедления или полного подавления отщепления фторалкильного радикала от фосфониевых интермедиатов является возникновение новых направлений, по которым происходит взаимодействие производных P(III) с галогенсодержащими реагентами. К ним относятся реакции с сохранением координации атома фосфора, диспропорционирование галогенквазифосфониевых или фосфорановых интермедиатов с исходными производными P(III), очень легкий переход соединений P(III) в соединения P(V). R_H-Производные P(III) в рассмотренных реакциях, как правило, переходят в соединения с фосфорильной группой.

Литература

1. Г.Г.Фурин, А.В.Зибарев, Л.Н.Мазалов, В.Д.Юматов. *Электронная структура фторорганических соединений*. Наука, Москва, 1988
2. В.А.Наумов, Л.В.Вилков. *Молекулярные структуры фосфорорганических соединений*. Наука, Москва, 1986
3. Л.М.Ягупольский. *Ароматические и гетероциклические соединения с фторсодержащими заместителями*. Наукова думка, Киев, 1988
4. А.В.Фокин, М.А.Ландау. *Фториды фосфора и фторолефины*. Наука, Москва, 1989

5. А.А.Кролевец, А.Г.Попов. В кн. *Неорганическая химия. Т. 17. (Сер. Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1989. С. 1
6. J.-L. Verlicchie. *ThD, Univ. Paul Sabatier, Toulouse*. 1979; *РЖХим.*, **22**, Ж345 (1979)
7. A.B.Burg. *Acc. Chem. Res.*, **2**, 353 (1969)
8. F.Kober. *Chem.-Ztg.*, **111**, 127 (1987)
9. Г.Г.Фурии. *Успехи химии*, **62**, 267 (1993)
10. M.Fild, O.Glemser. *Fluorine Chem. Rev.*, **3**, 129 (1969)
11. R.E.Banks, J.C.Tatlow. *J. Fluor. Chem.*, **33**, 227 (1986)
12. D.W.Davis, M.S.Banna, D.A.Shirley. *J. Chem. Phys.*, **60**, 237 (1974)
13. А.А.Коркин. *Успехи химии*, **61**, 865 (1992)
14. В.В.Зверев. *Журн. орг. химии*, **22**, 465 (1986)
15. P.Deslongchamps. *Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry*. Pergamon Press, Oxford, 1983
16. Э.Кёрби. *Аномальный эффект кислородсодержащих соединений*. Мир, Москва, 1985
17. Е.Н.Цветков, А.А.Коркин. В кн. *Химия и применение фосфор-органических соединений. (Тр. VIII Всесоюз. конф.)*. Наука, Москва, 1987. С. 211
18. H.Bock, R.Dammel, D.Lentz. *Inorg. Chem.*, **23**, 1535 (1984)
19. Г.Зигемунд, В.Швертфегер, А.Феиринг, Б.Смарш, Г.Вогел, Б.Мак Кусик. В кн. *Органическая химия. Т. 30. (Сер. Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1993. С. 29
20. *Соединения фтора. Синтез и применение*. (Под ред. Н.Исикава). Мир, Москва, 1990
21. В.И.Нефедов, В.И.Вовна. *Электронная структура органических и элементоорганических соединений*. Наука, Москва, 1989
22. L.Asbrink, W.von Niessen, G.Bieri. *J. Electron Spectrosc., Relat. Phenom.*, **24**, 293 (1981); *РЖХим.*, **10**, Б109 (1982)
23. L.Asbrink, W.Von Niessen, G.Bieri. *J. Electron. Spectrosc., Relat. Phenom.*, **26**, 173 (1982); *РЖХим.*, **20**, Б126 (1982)
24. S.Elbel, H.Tom Dieck, R.Demuth. *J. Fluor. Chem.*, **19**, 349 (1982)
25. И.Н.Рожков, Ю.А.Борисов. *Изв. АН Сер. хим.*, 1334 (1992)
26. D.A.Dixon, T.Fukunada, B.E.Smart. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4027 (1986)
27. G.H.King, J.N.Murrell, R.J.Suffolk. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 564 (1972)
28. И.А.Коппель, У.Х.Мельдер, Р.И.Пиквер. *Реакц. способн. орг. соединений (Тарту)*, **20**, 45 (1983)
29. И.А.Коппель, У.Х.Мельдер, Р.И.Пиквер. *Реакц. способн. орг. соединений (Тарту)*, **20**, 204 (1983)
30. A.N.Hardin, C.Sandorfy. *J. Fluor. Chem.*, **5**, 435 (1975)
31. И.А.Коппель, У.Х.Мельдер. *Реакц. способн. орг. соединений (Тарту)*, **20**, 3 (1983)
32. K.Werner, B.Wrackemeyer. *J. Fluor. Chem.*, **31**, 183 (1986)
33. Б.И.Ионин, Б.А.Ершов, А.И.Кольцов. *ЯМР спектроскопия в органической химии*. Химия, Ленинград, 1983
34. W.Alcock, T.C.Khor. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7799 (1978)
35. A.H.Cowley, M.Lattman, R.A.Montag, J.G.Vercade. *Inorg. Chim. Acta*, **25**, L 151 (1977); *Chem. Abstr.*, **88**, 81540t (1978)
36. В.В.Зверев, Т.Н.Синяшина, В.Ф.Миронов. *Журн. общ. химии*, **60**, 796 (1990)
37. В.В.Зверев, О.Ю.Миронова, З.Г.Бажанова, В.Ф.Миронов. *Журн. общ. химии*, **63**, 2573 (1993)
38. Р.П.Аршинова, В.В.Зверев, Я.Я.Виллем, Н.В.Виллем. *Журн. общ. химии*, **51**, 1757 (1981)
39. Н.В.Виллем, Я.Я.Виллем, О.В.Сакс. *Ученые записки Тартусского гос. ун-та*, 131 (1984)
40. В.В.Зверев. *Журн. общ. химии*, **54**, 1060 (1984)
41. S.A.Krupoder, G.G.Furin, G.G.Yakobson, G.N.Dolenko, L.L.Mazalov, A.Sh.Sultanov, I.I.Furle. *J. Fluor. Chem.*, **22**, 305 (1983)
42. Е.Н.Цветков, А.А.Коркин. *Теорет. и эксперим. химия*, **21**, 39 (1985)
43. Н.Д.Эпиотис. *Структурная теория органической химии*. Мир, Москва, 1981
44. Е.Н.Цветков, А.А.Коркин. *Теорет. и эксперим. химия*, **21**, 159 (1985)
45. О.Ю.Миронова, Г.К.Будников, В.Ф.Миронов. *Журн. общ. химии*, **63**, 2505 (1993)
46. О.Ю.Миронова, Г.К.Будников, А.С.Ромахин. *Журн. общ. химии*, **64**, 1396 (1994)
47. О.Ю.Миронова. Дис. канд. хим. наук. КГУ, Казань, 1995
48. Ю.Г.Шермолевич, Е.А.Данченко, А.В.Соловьев, В.В.Трачевский, Л.Н.Марковский. *Журн. общ. химии*, **56**, 560 (1986)
49. L.N.Markovsky, E.S.Kozlov, Yu.G.Shermolovich. *Heteroatom. Chem.*, **2**, 87 (1991)
50. А.С.Ромахин, Е.В.Никитин, О.В.Паракин, Ю.А.Игнатьев, Б.С.Миронов, Ю.М.Каргин. *Журн. общ. химии*, **56**, 2597 (1986)
51. W.B.Gara, B.P.Roberts. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 949 (1975)
52. J.Radell, J.W.Connolly. *J. Chem. Eng. Data*, **6**, 282 (1961)
53. У.Шепард, К.Шартс. *Органическая химия фтора*. Мир, Москва, 1972
54. S.Kumar, S.R.Palit. *Adv. Fluorine Chem.*, **6**, 69 (1971)
55. А.А.Кролевец. В кн. *Органическая химия Т. 6. (Сер. Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1986. С. 1
56. И.Л.Княнец, О.В.Кильдишева, Э.Г.Быховская. *Журн. общ. химии*, **19**, 101 (1949)
57. L.C.Krogh, T.S.Reid, H.A.Brown. *J. Org. Chem.*, **19**, 1124 (1954)
58. M.V.Lenton, B.Lewis. *Chem. Ind.*, 946 (1965)
59. В.Н.Пронс, М.П.Гринблат, А.П.Клебанский. *Журн. общ. химии*, **41**, 483 (1971)
60. А.В.Фокин, А.Ф.Коломиец, В.А.Комаров, А.И.Рапкин, К.И.Пасевина, А.А. Кролевец. *Докл. АН СССР*, **237**, 619 (1977)
61. А.В.Фокин, А.Ф.Коломиец, В.А.Комаров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 159 (1979)
62. А.В.Фокин, А.Ф.Коломиец, В.А.Комаров, А.И.Рапкин, К.И.Пасевина, О.В.Вереникин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 163 (1979)
63. М.И.Кабачник, Е.И.Голубева, Д.М.Пайкин, М.П.Шабанова, Н.М.Гампер, Л.Ф.Ефимова. *Журн. общ. химии*, **29**, 1671 (1959)
64. M.Tariq, J.-M.Shreeve. *Inorg. Chem.*, **25**, 3830 (1986)
65. В.Ф.Миронов, И.В.Коновалова. *Журн. общ. химии*, **63**, 2537 (1993)
66. В.М.Адамов, В.А.Бабаин, Б.Н.Беляев, Д.А.Васильев, Д.А.Михалев, А.Е.Ритати. *Журн. общ. химии*, **58**, 2774 (1988)
67. В.Ф.Миронов, И.В.Коновалова, Е.Н.Офицеров, Э.И.Гольдфарб. *Журн. общ. химии*, **62**, 2231 (1992)
68. R.E.A.Dear, E.L.M.Pattison. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 622 (1963)
69. H.Machleidt, W.Grell. *Liebigs Ann. Chem.*, **690**, 79 (1965)
70. E.Elzik, M.Le Blanc. *C.R.Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **269**, 173 (1969); *Chem. Abstr.*, **71**, 101615a (1969)
71. V.M.Dixit, F.M.Laskovic, W.J.Noall, C.D.Poulter. *J. Org. Chem.*, **46**, 1967 (1981)
72. А.А.Кролевец, Л.И.Рагулин. *Журн. общ. химии*, **55**, 461 (1985)
73. А.А.Кролевец, Л.И.Рагулин, В.И.Шевченко, Е.И.Любимова. *Журн. общ. химии*, **56**, 584 (1986)
74. K.K.San, C.Tamborski, K.C.Eapen. *J. Fluor. Chem.*, **17**, 457 (1981)
75. M.S.Benefice, H.Blaucou, A.Commeyaras. *J. Fluor. Chem.*, **30**, 171 (1985)
76. D.Dakternieks, G.-V.Rosenthaler, R.Schmutzler. In *Acts Congr. Inter. Composes Phosphorus. Ist 1977*. Inst. Mond. Phosphate, Paris, 1978. P. 591; *Chem. Abstr.*, **89**, 122281a (1978)
77. D.Dakternieks, G.-V.Rosenthaler, R.Schmutzler. *J. Fluor. Chem.*, **11**, 387 (1978)
78. D.P.Bauer, J.K.Ruff. *Inorg. Chem.*, **22**, 1686 (1983)
79. F.Mares, J.Smith. *J. Org. Chem.*, **41**, 1567 (1976)
80. T.Mill, J.O.Rodin, R.M.Silverstein, C.Woolf. *J. Org. Chem.*, **29**, 3715 (1964)
81. D.Dakternieks, G.-V.Rosenthaler, R.Schmutzler. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **33**, 507 (1978)
82. M.Lustig. *Inorg. Chem.*, **7**, 2054 (1969)
83. R.H.Wisian-Neilson, R.H.Neilson. *Inorg. Chem.*, **19**, 1875 (1980)
84. R.Franke, D.Dakternieks, R.W.Gable, B.F.Hoskins, G.-V.Rosenthaler. *Chem. Ber.*, **118**, 922 (1985)
85. R.Franke, G.-V.Rosenthaler, R.Giacomo, D.Dakternieks. *Phosphorus Sulfur*, **20**, 107 (1984)
86. U.V.Allworden, I.Tseggai, G.-V.Rosenthaler. *Phosphorus Sulfur*, **21**, 177 (1984)
87. D.Dakternieks, G.-V.Rosenthaler, R.Schmutzler. *J. Fluor. Chem.*, **12**, 413 (1978)
88. H.Hosaka, T.Watanabe, Y.Suzuki, H.Takaku. *Heteroatom. Chem.*, **2**, 197 (1991)
89. И.В.Коновалова, Н.В.Михайлова, Л.А.Бурнаева, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **53**, 1715 (1983)

90. И.В.Коновалова, Л.А.Бурнаева, Э.К.Хуснутдинова, Г.С.Хафизова, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **55**, 2189 (1985)
91. E.L.Lines, L.F.Centofanti. *Inorg. Chem.*, **12**, 2111 (1973)
92. В.А.Чаузов, Ю.Н.Студнев, Л.И.Рагулин, А.В.Фокин. *Журн. общ. химии*, **59**, 1294 (1989)
93. В.Ф.Миронов, Е.Н.Офицеров, И.В.Коновалова, П.П.Чернов, А.Н.Пудовик. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2118 (1990)
94. А.Ф.Елеев, В.К.Чекалин, А.Ф.Ермолов, А.П.Кутепов, Г.А.Сокольский. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **26**, 103 (1981)
95. D.B.Denney, D.Z.Denney, P.J.Hammond, Wang Yu Pin. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1785 (1981)
96. D.B.Denney, D.Z.Denney, P.J.Hammond, Wang Yu Pin. *J. Org. Chem.*, **48**, 2159 (1983)
97. D.B.Denney, D.Z.Denney, Lun Tsu Liu. *Phosphorus Sulfur*, **13**, 1 (1982)
98. В.Ф.Миронов, И.В.Коновалова, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **61**, 255 (1991)
99. И.В.Логинова. Дис. канд. хим. наук. КГУ, Казань, 1993
100. В.Н.Пронс, М.П.Гринблат, А.Л.Клебанский. *Журн. общ. химии*, **45**, 2423 (1975)
101. M.Tariq, J.-M.Shreeve. *Inorg. Chem.*, **25**, 4081 (1986)
102. Пат. 04-112894 Япония; *Chem. Abstr.*, **117**, 171961c (1992)
103. В.Ф.Миронов. Дис. д-ра. хим. наук. КГУ, Казань, 1995
104. M.Lustig, W.E.Hill. *Inorg. Chem.*, **6**, 1448 (1967)
105. В.И.Крутиков, Е.С.Семенова, И.Г.Масленников, А.Н.Лаврентьев. *Журн. общ. химии*, **53**, 1557 (1983)
106. H.Collet, P.Calas, A.Commeeyras. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1152 (1984)
107. Т.В.Ким, Е.И.Киселева, А.Д.Синица. *Журн. общ. химии*, **54**, 228 (1984)
108. Т.В.Ким, Е.И.Киселева, А.Д.Синица. *Журн. общ. химии*, **57**, 807 (1987)
109. А.Д.Синица, Д.М.Маленко, Л.А.Репина, Р.А.Локтионова, А.К.Шурубара. *Журн. общ. химии*, **56**, 1262 (1986)
110. Пат. 1575236 Англия; *РЖХим.*, **8**, Н69П (1981)
111. Е.А.Сувалова, Т.И.Чудакова, П.П.Онысько, А.Д.Синица. *Журн. общ. химии*, **65**, 1223 (1995)
112. А.с. 907002 СССР; *РЖХим.*, **5**, Н183П (1983)
113. И.В.Коновалова, Е.Н.Офицеров, В.Ф.Миронов, А.Н.Пудовик. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1432 (1983)
114. H.Hosaka, Y.Suzuki, Gog-Kim Sang, H.Takaku. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 785 (1991)
115. А.с. 255268 СССР; *РЖХим.*, **22**, Н123П (1970)
116. И.А.Алексейчук, Е.Н.Офицеров, И.В.Коновалова. *Журн. общ. химии*, **62**, 786 (1992)
117. И.В.Коновалова, Л.А.Бурнаева, Э.К.Хуснутдинова, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **56**, 1245 (1986)
118. R.Francke, R.Di Giacomo, D.Dakternieks, G.-V.Roschenthaler. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **519**, 141 (1984)
119. В.Н.Шаров, А.Л.Клебанский. *Высокомолекуляр. соединения*, **15A**, 2453 (1973)
120. С.Д.Тупчиненко, Т.Н.Дудченко, А.Д.Синица. *Журн. общ. химии*, **56**, 2519 (1986)
121. H.Takaku, T.Watanabe, S.Hamamoto. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 81 (1988)
122. G.-V. Roschenthaler. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **33**, 131 (1978)
123. E.-P.Flindt. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **479**, 57 (1981)
124. Т.В.Палагина, В.И.Крутиков, А.В.Найденов, А.Н.Лаврентьев. *Журн. общ. химии*, **56**, 2696 (1986)
125. И.Г.Масленников, А.Н.Лаврентьев, Г.Н.Прокофьева, Т.Б.Алексеева. *Журн. общ. химии*, **52**, 529 (1982)
126. В.В.Голованов, А.Н.Лаврентьев, И.Г.Масленников, М.Г.Голованова. *Журн. общ. химии*, **62**, 827 (1992)
127. А.И.Вали, З.А.Роговин, Л.С.Слеткина, Ю.А.Чебурков. *Высокомолекуляр. соединения*, **15B**, 33 (1973)
128. Л.В.Крылов, В.В.Кормачев, В.А.Кухтин. *Журн. общ. химии*, **46**, 2513 (1976)
129. A.F.Jansen, L.J.Kruczynski. *Can. J. Chem.*, **57**, 1903 (1979)
130. D.Dakternieks, G.-V.Roschenthaler, K.Sauerbrey, R.Schmutzler. *Chem. Ber.*, **112**, 2380 (1979)
131. Пат. 3246030 США; *РЖХим.*, **15**, П254П (1967)
132. J.Ruppert. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **477**, 59 (1981)
133. N.Lowther, P.D.Beer, C.D.Hall. *Phosphorus Sulfur*, **35**, 133 (1988)
134. D.W.Mc Kennon, M.Lustig. *J. Fluor. Chem.*, **7**, 321 (1976)
135. D.B.Denney, D.Z.Denney, Liu Lun Tsu. *Huaxue Xuebao*, **42**, 293 (1984); *Chem. Abstr.*, **101**, 211284n (1984)
136. Ю.Г.Шермолевич, А.В.Соловьев, Е.А.Данченко, Л.М.Марковский. *Журн. общ. химии*, **55**, 291 (1985)
137. Liu Lun Tsu. *Huaxue Xuebao*, **42**, 1204 (1984); *Chem. Abstr.*, **102**, 113612u (1985)
138. И.В.Коновалова, Е.Н.Офицеров, Т.Н.Синяшина, В.Ф.Миронов, А.Н.Пудовик. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1164 (1987)
139. Е.Н.Офицеров, В.Ф.Миронов, Т.Н.Синяшина, П.П.Чернов, А.В.Ильясев, И.В.Коновалова, А.Н.Пудовик. *Докл. АН СССР*, **306**, 218 (1989)
140. D.B.Denney, D.Z.Denney, Liu Lun Tsu. *Phosphorus Sulfur*, **22**, 71 (1985)
141. R.Bohlen, H.Hacklin, J.Heine, W.Offerman, G.-V.Roschenthaler. *Phosphorus Sulfur*, **27**, 321 (1986)
142. Yu.Jaehoon, A.E.Sopchik, A.M.Arif, W.G.Bentrude, G.-V.Roschenthaler. *Heteroatom. Chem.*, **2**, 177 (1991)
143. J.H.Yu, A.M.Arif, W.G.Bentrude. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7451 (1990)
144. J.H.Yu, W.G.Bentrude. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7897 (1988)
145. H.Hacklin, G.-V.Roschenthaler. *Phosphorus Sulfur*, **36**, 165 (1988)
146. Ю.Г.Шермолевич, Е.А.Данченко, А.В.Соловьев, Л.Н.Марковский. *Журн. общ. химии*, **55**, 2218 (1985)
147. H.Yu, W.G.Bentrude. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 2195 (1989)
148. В.Ф.Миронов, Р.А.Мавлеев, И.В.Коновалова, Р.А.Черкасов. *Журн. общ. химии*, **62**, 701 (1992)
149. В.Ф.Миронов, Р.А.Мавлеев, Е.Н.Офицеров, И.В.Коновалова, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **62**, 1184 (1992)
150. W.M.Abdow, M.R.Mahran. *Phosphorus Sulfur*, **26**, 119 (1986)
151. R.Keat, D.S.Rycroft, D.G.Thompson. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1224 (1979)
152. W.A.Kamil, M.R.Bond, J.-M.Shreeve. *Inorg. Chem.*, **26**, 2015 (1987)
153. W.A.Kamil, M.R.Bond, R.D.Willett, J.-M.Shreeve. *Inorg. Chem.*, **26**, 2829 (1987)
154. В.Н.Волховитский, Л.И.Зиновьева, Э.Г.Быховская, И.Л.Кнуныц. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **19**, 470 (1974)
155. W.Storzer, D.Schomburg, G.-V.Roschenthaler. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **36**, 1071 (1981)
156. W.Storzer, G.-V.Roschenthaler, R.Schmutzler. *Chem. Ber.*, **114**, 3609 (1981)
157. G.-V.Roschenthaler, R.Bohlen, W.Storzer, A.E.Sopchik, W.G.Bentrude. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **507**, 93 (1979)
158. G.-V.Roschenthaler, K.Sauerbrey, J.A.Gibson, R.Schmutzler. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **450**, 79 (1979)
159. G.-V.Roschenthaler, J.A.Gibson, R.Schmutzler. *Chem. Ber.*, **110**, 611 (1977)
160. R.Bohlen, G.-V.Roschenthaler. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **513**, 199 (1984)
161. W.Storzer, G.-V.Roschenthaler. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **33**, 305 (1978)
162. G.-V.Roschenthaler. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **37**, 281 (1982)
163. Э.Е.Нифантьев, Т.С.Кухарева, В.И.Дяченко, А.Ф.Коломиец. *Журн. общ. химии*, **63**, 706 (1993)
164. Э.Е.Нифантьев, Т.С.Кухарева, В.И.Дяченко, А.Ф.Коломиец, В.К.Бельский, Л.К.Васянина. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1817 (1995)
165. В.Ф.Миронов, И.В.Коновалова, Р.А.Мавлеев, А.Ш.Мухтаров, Е.Н.Офицеров, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **61**, 2150 (1991)
166. Д.М.Маленко, Л.И.Нестерова, С.Н.Лукьяненко, А.Д.Синица. *Журн. общ. химии*, **59**, 2626 (1989)
167. A.Haas, F.Weiss. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **518**, 234 (1984)
168. F.Weiss. *ThD, Chem. Ruhr-Univ. Bochum*, 1983; *РЖХим.*, **17**, Ж358Д (1985)
169. R.F.Swindell, D.P.Babb, T.J.Ouellette, J.-M.Shreeve. *Inorg. Chem.*, **11**, 242 (1972)
170. H.Roesky, H.Hofmann. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **39**, 1315 (1984)
171. Пат. 7007990 ЮАР; *Chem. Abstr.*, **76**, 99104r (1972)
172. Э.Е.Нифантьев, Л.Н.Иванова. *Журн. общ. химии*, **41**, 2192 (1971)
173. А.с. 759523 СССР; *РЖХим.*, **15**, Н84П (1981)

174. И.В.Коновалова, Е.Н.Офицеров, В.Ф.Миронов, В.И.Костюк, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **53**, 1945 (1983)
175. E.Fluck, P.Wachter. *Liebigs Ann. Chem.*, 1125 (1979)
176. В.Д.Романенко, А.В.Рубан, Н.Н.Калибачук, С.В.Иксанова, Л.Н.Марковский. *Журн. общ. химии*, **51**, 1726 (1981)
177. G.N.Bockerman, R.W.Parry. *J. Fluor. Chem.*, **7**, 1 (1976); *РЖХим.*, **12**, B38 (1976)
178. G.-V.Rosenthaler, U.V.Alloworden, R.Schmutzler. *Polyhedron*, **5**, 1387 (1986)
179. E.Evangelidou-Tsolis, F.Ramirez, J.E.Pilot, C.P.Smith. *Phosphorus Sulfur*, **4**, 121 (1974)
180. E.Evangelidou-Tsolis, F.Ramirez, J.F.Pilot, C.P.Smith. *Phosphorus Sulfur*, **4**, 109 (1974)
181. В.Н.Волховитский, И.Л.Кнуныц, Э.Г.Быховская. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **18**, 112 (1973)
182. J.Heine, G.-V.Rosenthaler. *Chem. Ber.*, **121**, 379 (1988)
183. R.Franke, J.Heine, G.-V.Rosenthaler. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **49/50**, 377 (1990)
184. В.Л.Фосс, Н.В.Лукашев, Ю.Н.Цветков, И.Ф.Луценко. *Журн. общ. химии*, **52**, 2183 (1982)
185. М.В.Прищенко, М.В.Ливанцов, Н.В.Боганова, И.Ф.Луценко. *Журн. общ. химии*, **59**, 2783 (1989)
186. J.Lucas, Amirzadeh-asl, H.W.Roesky. *Phosphorus Sulfur*, **18**, 69 (1983)
187. H.W.Roesky, N.K.Homsy, M.Noltemeyer, G.M.Sheldrick. *Angew. Chem.*, **96**, 1002 (1984)
188. H.W.Roesky, J.Lucas, K.-L.Neber, D.Habibollah, E.Egert, M.Noltemeyer, G.M.Sheldrick. *Chem. Ber.*, **118**, 2396 (1985)
189. H.W.Roesky, K.S.Dhathathreya. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1053 (1984)
190. H.W.Roesky, K.Ambrosius, M.Banek, W.S.Sheldrick. *Chem. Ber.*, **113**, 1847 (1980)
191. L.Horner, M.Jordan. *Phosphorus Sulfur*, **8**, 235 (1980)
192. Qui-Chee Mir, R.W.Shreeve, J.-M.Shreeve. *Phosphorus Sulfur*, **8**, 331 (1980)
193. G.-V.Rosenthaler, D.Dakternieks. *J. Fluor. Chem.*, **16**, 563 (1980); *РЖХим.*, **13**, B1038 (1981)
194. А.Н.Макаров, Е.М.Хайкис, А.С.Родыгин. *Журн. общ. химии*, **55**, 1485 (1985)
195. D.E.Gibbs, C.Larsen. *Synthesis*, 410 (1984)
196. H.Takaku, H.Tsuchiya, K.Imai, D.E.Gibbs. *Chem. Lett.*, 1267 (1984)
197. А.с. 1117302 СССР; *РЖХим.*, **18**, O362П (1985)
198. Пат. 0-120890 Япония; *Chem. Abstr.*, **104**, 34307m (1986)
199. O.Sakatsume, H.Yamane, H.Takaku. *Nucleosides, Nucleotides*, **8**, 1033 (1989); *Chem. Abstr.*, **112**, 99112d (1990)
200. H.Takaku, S.Yamakage, O.Sakatsume, M.Ohtsuki. *Chem. Lett.*, 1675 (1988)
201. Пат. 02-32085 Япония; *Chem. Abstr.*, **113**, 59539n (1990)
202. В.Ф.Миронов, И.В.Коновалова. *Журн. общ. химии*, **63**, 2228 (1993)
203. Ю.А.Мандельбаум, П.Г.Закс, Н.Н.Мельников. *Журн. общ. химии*, **36**, 44 (1966)
204. Пат. 3293306 США; *Chem. Abstr.*, **66**, 104686g (1966)
205. А.с. 390097 СССР; *РЖХим.*, **19**, H115П (1974)
206. А.Н.Лаврентьев, И.Г.Масленников, С.В.Маякова. *Журн. общ. химии*, **64**, 1212 (1994)
207. И.Г.Масленников, А.Н.Кириченко, А.Н.Лаврентьев. *Журн. общ. химии*, **62**, 272 (1992)
208. Л.Н.Марковский, Н.П.Колесник, Ю.Л.Бахмутов, А.А.Кудрявцев, Ю.Г.Шермолевич. *Журн. общ. химии*, **53**, 1994 (1983)
209. R.Bohlen, G.-V.Rosenthaler. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **578**, 47 (1989)
210. D.E.Young, L.R.Anderson, W.B.Fox. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 736 (1971)
211. G.Kloter, K.Seppelt. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 347 (1979)
212. L.M.Yagupolskii. *J. Fluor. Chem.*, **1**, 1 (1987)
213. Ф.М.Мухаметшин. В кн. *Новые фторирующие реагенты в органическом синтезе*. Наука, Новосибирск, 1987. С. 140
214. А.И.Рахимов. *Химия и технология фторорганических соединений*. Химия, Москва, 1986
215. W.Mahler. *Inorg. Chem.*, **18**, 352 (1979)
216. H.J.Emeleus, H.Pugh. *J. Chem. Soc.*, 1108 (1960)
217. A.Haas, D.Winkler. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **468**, 68 (1980)
218. H.J.Emeleus, K.J.Packer, N.Welman. *J. Chem. Soc.*, 2529 (1962)
219. P.Dehnert, J.Große, W.Hildebrandt, D.Le Van. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **34**, 1646 (1979)
220. G.H.Sprenger, J.-M.Shreeve. *J. Fluor. Chem.*, **4**, 201 (1974)
221. C.J.Marsden. *J. Fluor. Chem.*, **5**, 423 (1975)
222. A.Darmadi, A.Haas, M.Kaschani-Motlagh. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **448**, 35 (1979)
223. T.Vakratsas. *Chem. Chron.*, **7**, 125 (1978)
224. K.J.Packer. *J. Chem. Soc.*, 960 (1963)
225. J.B.Mishra, A.B.Burg. *Gov. Rep. Ann. (US)*, **71**, 50 (1971); *Chem. Abstr.*, **76**, 14656z (1972)
226. J.B.Mishra, A.B.Burg. *Inorg. Chem.*, **11**, 664 (1972)
227. D.B.Denney, D.Z.Denney, Liu Lun Tsu. *Huaxue Xuebao*, **42**, 340 (1984); *РЖХим.*, **23**, Ж365 (1984)
228. L.K.Peterson, A.B.Burg. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2587 (1964)
229. A.Haas, D.Rafiy-Heidarlu, D.Winkler. *Chem.-Ztg.*, **99**, 331 (1975)
230. J.Große, D.Le Van. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **35**, 694 (1980)
231. J.Große, J.Vetter, D.Rehder. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **40**, 975 (1985)
232. H.G.Ang, W.S.Lien. *J. Fluor. Chem.*, **4**, 447 (1974)
233. L.D.Freedman, G.O.Doak. *J. Organomet. Chem.*, **180**, 111 (1979)
234. H.G.Ang, W.S.Lien. *J. Fluor. Chem.*, **11**, 419 (1978)
235. H.G.Ang. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1320 (1968)
236. H.G.Ang, K.F.Ho. *J. Fluor. Chem.*, **8**, 497 (1976)
237. H.G.Ang, K.K.So. *J. Fluor. Chem.*, **21**, 221 (1982)
238. H.G.Ang, F.K.Lee. *J. Fluor. Chem.*, **47**, 111 (1990)
239. H.G.Ang, K.K.So. *J. Fluor. Chem.*, **27**, 433 (1985)
240. Y.O.El Nigumi, H.J.Emeleus. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 3213 (1970)
241. H.G.Ang, K.K.So. *J. Fluor. Chem.*, **22**, 95 (1983)
242. H.G.Ang, K.K.So. *J. Fluor. Chem.*, **27**, 411 (1985)
243. H.G.Ang, K.K.So. *J. Fluor. Chem.*, **27**, 451 (1985)
244. R.N.Haszeldine. *J. Chem. Soc.*, 1757 (1953)
245. K.N.Campbell, J.O.Knobloch, B.K.Campbell. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4380 (1950)
246. Л.Н.Марковский, Н.П.Колесник, Ю.Г.Шермолевич. *Успехи химии*, **56**, 1564 (1987)
247. Л.Н.Марковский, В.Ю.Абрамов, Ю.Г.Шермолевич. *Укр. хим. журн.*, **57**, 1291 (1991)
248. Ю.Г.Шермолевич. Дис. д-ра. хим. наук. ИОХ АН УССР, Киев, 1988
249. O.Sakatsume, M.Ohtsuki, C.B.Reese. *Nucl. Acids Res.*, **17**, 3689 (1989); *РЖХим.*, **13**, E176 (1990)
250. O.Sakatsume, H.Yamone, N.Yamamoto. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 6375 (1989)
251. Пат 03-236396 Япония; *Chem. Abstr.*, **117**, 49168j (1992)
252. H.Komatsu, T.Ichikawa, M.Nakai, H.Takaku. *Nucleosides, Nucleotides*, **11**, 85 (1992)
253. A.A.Kraevskii, N.B.Tarusova, Zhu Qing Yu, P.Vidal, Chou Ting Chao, P.Baron, B.Polsky, Jiang Xiang Jun, J.Matulic-Adamic. *Nucleosides, Nucleotides*, **11**, 177 (1992)
254. H.Hosaka, Y.Suzuki, H.Nakamura, H.Furukoshi, H.Nakashima, N.Yamamoto, H.Takaku. *Nucleosides, Nucleotides*, **11**, 669 (1992)
255. H.Hosaka, H.Nakamura, H.Furukoshi, H.Takaku. *Chem. Lett.*, 935 (1992)
256. T.Watanabe, H.Sato, H.Takaku. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 3437 (1989)
257. А.Ю.Замятин, А.С.Бушнев, В.И.Швец. *Биоорг. химия*, **20**, 1253 (1994)
258. E.Kuyl-Yeheskiely, C.M.Tromp, G.A.van der Marel, J.H.van Boom. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 4461 (1987)
259. B.Lal, A.K.Gangopadhyay. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1993 (1992)
260. W.Dabkowski, F.Cramer, J.Michalski. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1447 (1992)
261. J.Kaziaki, J.Tsunehiko, K.Susumu, T.Hiroshi. *Nucleosides, Nucleotides*, **4**, 669 (1985)
262. W.Dabkowski, F.Kramer, J.Michalski. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **75**, 91 (1993)
263. Пат. 60-120897 Япония; *РЖХим.*, **15**, O141П (1986)
264. G.-V.Rosenthaler, R.Bohlen, W.Storzer. *J. Fluor. Chem.*, **23**, 470 (1983)
265. D.Schomburg, W.Storzer, R.Bohlen, W.Kuhn, G.-V.Rosenthaler. *Chem. Ber.*, **116**, 3301 (1983)

266. А.В.Фокин, Ю.Н.Студнев, А.И.Рапкин, К.И.Пасевина, О.В.Вереникин, А.Ф. Коломиец. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1655 (1981)
267. И.Г.Масленников, Л.И.Матус, А.Н.Лаврентьев. *Журн. общ. химии*, **62**, 1280 (1992)
268. В.И.Кальченко, Н.А.Пархоменко, Л.И.Атамась, Л.Н.Марковский. *Журн. общ. химии*, **59**, 712 (1989)
269. В.И.Кальченко, Л.И.Атамась, Н.А.Пархоменко, Л.Н.Марковский. *Журн. общ. химии*, **60**, 2248 (1990)
270. S.D.Broadly, J.E.Rexhansen, E.J.Thomas. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 708 (1991)
271. Л.В.Нестеров, Н.Е.Крепышева. *Журн. общ. химии*, **53**, 50 (1983)
272. L.G.Spears, A.Liao, D.Minsek, E.S.Lewis. *J. Org. Chem.*, **52**, 61 (1987)
273. Ф.А.Бахтиярова. *Синтез аммониевых солей диалкилфосфористых кислот*. Деп. в ОНИИТЭХИМ, Черкассы № 746хп-Д82; *РЖХим.*, **20**, Ж345 (1982)
274. N.Yamazaki, T.Iguchi, F.Higashi. *Chem. Lett.*, 185 (1977)
275. Пат. 77-42858 Япония; *Chem. Abstr.*, **87**, 134558t (1977)
276. M.J.Gallagher, R.Garbutt, Liu Yuan Hua, Gum Hee Lee. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **75**, 201 (1993)
277. Т.Х.Газизов, Л.Н.Усманова, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **58**, 1916 (1988)
278. Э.Е.Нифантьев. *Химия гидрофосфорильных соединений*. Наука, Москва, 1983
279. И.Г.Масленников, С.В.Маякова, А.Н.Лаврентьев. *Журн. общ. химии*, **63**, 1432 (1993)
280. D.Ludewig, W.Eiserbeck, E.Feike. *Z. Chem.*, **24**, 290 (1984)
281. Пат. 222596 ГДР; *Chem. Abstr.*, **104**, 149167h (1986)
282. E.-P.Flindt. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **447**, 97 (1978)
283. E.-P.Flindt. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **487**, 119 (1982)
284. Е.Н.Офицеров, В.Ф.Миронов, Т.Н.Синяшина, А.Н.Чернов, А.В.Ильясов, И.В.Коновалова, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **60**, 1711 (1990)
285. С.Ф.Алейников, В.И.Крутиков, А.В.Голованов, И.Г.Масленников, А.Н.Лаврентьев. *Журн. общ. химии*, **53**, 1678 (1983)
286. А.В.Фокин, Ю.Н.Студнев, А.И.Рапкин, К.И.Пасевина, А.Ф.Коломиец. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1641 (1981)
287. Ю.Г.Шермолевич, Е.А.Данченко, А.В.Соловьев. *Журн. общ. химии*, **56**, 560 (1986)
288. S.M.Ramos, J.C.Owrutsky, P.M.Keehn. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 5895 (1985)
289. F.El Khatib, A.M.Caminade, M.Koenig. *Phosphorus Sulfur*, **20**, 55 (1984)
290. J.R.Lloyd, N.Lowther, C.D.Hall. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 245 (1985)
291. A.G.Davies, D.Griller, B.P.Roberts. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2224 (1972)
292. А.с. 755790 СССР; *РЖХим.*, **3**, Т43П (1981)
293. И.Г.Масленников, С.В.Маякова, А.Н.Лаврентьев. *Журн. общ. химии*, **63**, 1540 (1993)
294. S.M.Socol, J.G.Verkaide. *Inorg. Chem.*, **25**, 2658 (1986)
295. В.Ф.Миронов, Л.А.Бурнаева, Е.Н.Офицеров, И.В.Коновалова. *Журн. общ. химии*, **63**, 2237 (1993)
296. E.P.Flindt, H.Rose. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **428**, 204 (1977)
297. E.P.Flindt, H.Rose, H.C.Marsmann. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **430**, 155 (1977)
298. E.P.Flindt. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **461**, 193 (1980)
299. Пат. 04-178395 Япония; *Chem. Abstr.*, **117**, 234256z (1992)
300. Пат. 533564 США; *Chem. Abstr.*, **116**, 129876h (1992)
301. K.Matyjaszewski, R.Montague, J.Dauth, O.Nuyken. *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **30**, 813 (1992); *РЖХим.*, **2**, С495 (1994)
302. Т.Л.Щербина, А.П.Ларетина, В.Л.Гиляров, М.И.Кабачник. *Изв. АН. Сер. хим.*, 690 (1994)
303. В.Ф.Миронов, Р.А.Мавлеев, Е.Н.Офицеров, И.В.Коновалова, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **62**, 1184 (1992)
304. И.Г.Масленников, Л.Н.Кириченко, А.В.Гарабаджиу, Л.С.Кошечева, А.Н.Лаврентьев, Е.Г.Сочилян. *Журн. общ. химии*, **50**, 1648 (1980)
305. И.Г.Масленников, А.Н.Лаврентьев, И.Я.Кузьмина, Л.Н.Кириченко. *Журн. общ. химии*, **51**, 1567 (1981)
306. D.Dakternieks, G.-V.Roschenthaler. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **504**, 153 (1983)
307. К.Ингольд. *Теоретические основы органической химии*. Мир, Москва, 1973
308. D.Cooper, S.Trippett, C.White. *J. Chem. Res. (S)*, 234 (1983)
309. В.Ф.Миронов, Р.А.Мавлеев, И.В.Коновалова, Е.Н.Офицеров, А.Н.Пудовик. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 946 (1991)
310. R.H.Hudson. *Top. Phosphorus Chem.*, **11**, 339 (1983)
311. E.S.Lewis, D.Hamp. *J. Org. Chem.*, **48**, 2025 (1983)
312. E.S.Lewis, K.S.Colle. *J. Org. Chem.*, **46**, 4369 (1981)
313. S.E.Fry, N.J.Pienta. *J. Org. Chem.*, **49**, 4877 (1984)
314. В.И.Крутиков, И.Г.Масленников, А.Н.Лаврентьев. *Журн. общ. химии*, **53**, 1982 (1983)
315. R.R.Ford, M.A.Goodman, R.Neilson, A.K.Roy, U.G.Wettermark, P.Wisian-Neilson. *Inorg. Chem.*, **23**, 2063 (1984)
316. П.П.Онысько, Т.В.Колодка, А.А.Кудрявцев, А.Д.Синица. *Журн. общ. химии*, **63**, 1562 (1993)
317. Л.Н.Марковский, Н.П.Колесник, Ю.Г.Шермолевич. *Журн. общ. химии*, **49**, 1764 (1979)
318. В.Ф.Миронов, И.В.Коновалова, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **62**, 2388 (1992)
319. G.-V.Roschenthaler, W.Storzer. *J. Fluor. Chem.*, **16**, 533 (1980)
320. J.Michalski, M.Pakulski, A.Skowronska. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 833 (1980)
321. J.Gloede. *Z. Chem.*, **28**, 352 (1988)
322. G.-V.Roschenthaler, W.Storzer. *Angew. Chem.*, **94**, 212 (1982)
323. Е.Н.Офицеров, В.Ф.Миронов, Т.Н.Синяшина, Э.И.Гольдфарб, И.В.Коновалова, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **60**, 768 (1990)
324. И.В.Коновалова, Й.Гледе, В.Ф.Миронов. *Журн. общ. химии*, **64**, 1348 (1994)
325. С.А.Лермонтов, А.В.Попов, И.И.Сухожено, И.В.Мартынов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 215 (1989)
326. А.С.Лермонтов, И.М.Раков, И.В.Мартынов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2848 (1990)
327. Я.В.Зачиняев, В.Ф.Миронов, А.И.Гинак, И.В.Коновалова. *Журн. общ. химии*, **64**, 1364 (1994)
328. Ю.Г.Шермолевич, Н.П.Колесник, Л.Н.Марковский. *Журн. общ. химии*, **56**, 217 (1986)
329. Ю.Г.Шермолевич, Н.П.Колесник, С.В.Иксанова, В.В.Трачевский, Л.Н.Марковский. *Журн. общ. химии*, **56**, 1193 (1986)
330. H.Miller. *Top. Phosphorus Chem.*, **2**, 133 (1965)
331. В.Ф.Миронов, И.В.Коновалова, Л.М.Бурнаева. *Журн. общ. химии*, **65**, 401 (1995)
332. Л.Н.Марковский, Ю.Г.Шермолевич, В.И.Абрамов, В.С.Таланов, В.И.Станинец. *Журн. общ. химии*, **58**, 2447 (1988)
333. Ю.Г.Шермолевич, В.Ю.Абрамов, Л.Н.Марковский. *Журн. общ. химии*, **61**, 1725 (1991)
334. Т.К.Prakasha, R.O.Day, R.R.Holmes. *Inorg. Chem.*, **31**, 1913 (1992)
335. Т.К.Prakasha, S.D.Burton, R.O.Day, R.R.Holmes. *Inorg. Chem.*, **31**, 5494 (1992)
336. Т.К.Prakasha, R.O.Day, R.R.Holmes. *Inorg. Chem.*, **32**, 4360 (1993)
337. R.R.Holmes, T.K.Prakasha, R.O.Day. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **75**, 249 (1993)
338. Т.К.Prakasha, R.O.Day, R.R.Holmes. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2690 (1993)
339. Ю.Г.Гололобов, Н.И.Гусарь. *Сульфенилхлориды*. Наука, Москва, 1989
340. G.-V.Roschenthaler. *Angew. Chem.*, **89**, 900 (1977)
341. G.-V.Roschenthaler. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **479**, 158 (1981)
342. Ю.Г.Шермолевич, Н.П.Колесник, В.В.Васильев, П.Е.Пашинник, Л.Н.Марковский. *Журн. общ. химии*, **51**, 542 (1981)
343. В.А.Чаузов, Ю.Н.Студнев, Л.И.Рагулин, А.А.Устинов, А.В.Фокин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 146 (1988)
344. В.Ф.Миронов, Р.А.Мавлеев, И.В.Коновалова, Р.А.Черкасов. *Журн. общ. химии*, **64**, 1358 (1994)
345. И.В.Коновалова, В.Ф.Миронов, Л.А.Бурнаева. *Журн. общ. химии*, **63**, 2509 (1993)
346. E.Krawczyk, A.Skowronska, J.Michalski, J.Mikolajczak. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 851 (1993)
347. W.H.Voncken, H.M.Buck. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **93**, 210 (1974)

348. T.Kubota, S.Mayashita, T.Kitazume, N.Ishikawa. *J. Org. Chem.*, **45**, 5052 (1980)
349. Г.Ф.Ильин, А.Ф.Коломиец, Г.А.Сокольский. *Журн. общ. химии*, **51**, 2143 (1981)
350. В.И.Галкин, И.В.Логинова, И.В.Коновалова, Л.А.Бурнаева, Р.А.Черкасов. *Журн. общ. химии*, **63**, 2467 (1993)
351. В.И.Галкин, И.В.Логинова, И.В.Коновалова, Л.М.Бурнаева, Р.А.Черкасов. *Журн. общ. химии*, **65**, 41 (1995)
352. И.В.Коновалова, Л.А.Бурнаева, И.В.Логинова, А.П.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **61**, 2476 (1991)
353. И.В.Коновалова, В.Ф.Миронов, Э.Г.Яркова, И.В.Логинова, Л.А.Бурнаева, Т.Б.Макеева, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **63**, 2000 (1993)
354. H.Hacklin, G.-V.Rosenthaler. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **561**, 49 (1988)
355. G.-V.Rosenthaler, K.Sauerbrey, R.Schmutzler. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **34**, 107 (1979)
356. В.Ф.Миронов, Л.А.Бурнаева, И.В.Коновалова, Г.А.Хлопушина, Р.А.Мавлеев, П.П.Чернов. *Журн. общ. химии*, **63**, 25 (1993)
357. И.В.Логинова, Л.А.Бурнаева, А.Н.Пудовик. *Тез. докл. V Межевз. конф. «Карбонильные соединения в синтезе гетероциклов»*. СГУ, Саратов, 1992, С. 13
358. В.Ф.Миронов, М.Б.Бобров, Р.А.Мавлеев, Р.М.Аминова, И.В.Коновалова, К.И.Пашкевич, П.П.Чернов. *Журн. общ. химии*, **63**, 797 (1993)
359. В.Ф.Миронов, Л.А.Бурнаева, М.Б.Бобров, К.И.Пашкевич, И.В.Коновалова, Р.М.Аминова. *Журн. общ. химии*, **64**, 1362 (1994)
360. В.Ф.Миронов, Р.А.Мавлеев, Л.А.Бурнаева, И.В.Коновалова, А.Н.Пудовик, П.П.Чернов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 565 (1993)
361. И.Г.Масленников, Л.И.Матус, Л.Н.Кириченко, И.Ю.Мансурова, А.Н.Лаврентьев. *Журн. общ. химии*, **61**, 1578 (1991)
362. Т.Н.Синяшина, В.Ф.Миронов, Е.Н.Офицеров, И.В.Коновалова, А.Н.Пудовик. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1451 (1988)
363. В.Ф.Миронов, Т.Н.Синяшина, Е.Н.Офицеров, И.В.Коновалова. *Журн. общ. химии*, **64**, 1366 (1994)
364. J.A.Gibson, G.-V.Rosenthaler, K.Sauerbrey, R.Schmutzler. *Chem. Ber.*, **110**, 3214 (1977)
365. R.Bohlen, J.Heine, W.Kuhn, W.Offermann, J.Stelten, G.-V.Rosenthaler, W.G.Bentrude. *Phosphorus Sulfur*, **27**, 313 (1986)
366. R.K.Oram, S.Trippett. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1300 (1973)
367. E.Duff, D.R.Russell, S.Trippett. *Phosphorus Sulfur*, **4**, 203 (1974)
368. H.Hacklin, G.-V.Rosenthaler. *Chem.-Ztg.*, **111**, 143 (1987)
369. V.M.Dahl, O.Dahl, S.Trippett. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2239 (1981)
370. G.-V.Rosenthaler, K.Sauerbrey, R.Schmutzler. *Chem. Ber.*, **111**, 3105 (1978)
371. Т.В.Грязнова, В.Ф.Миронов, М.Г.Ханипова, И.В.Коновалова, А.М.Кибардин, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **64**, 1738 (1994)
372. А.М.Кибардин, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **63**, 2430 (1993)
373. И.В.Мартынов, А.Н.Иванов, Т.А.Епишина, В.Б.Соколов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1086 (1987)
374. В.Ф.Миронов, Т.Н.Синяшина, Е.Н.Офицеров, И.В.Коновалова, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **62**, 1288 (1992)
375. И.В.Коновалова, Л.М.Бурнаева, В.Ф.Миронов, И.В.Логинова, А.Н.Пудовик. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2876 (1990)
376. Ф.Рамирец, И.Уги. В кн. *Химия и применение фосфорорганических соединений*. (Тр. V конф.). Наука, Москва, 1974. С. 138
377. V.Tangour, M.T.Boisdon, G.Malavaud, J.Barrans. *Tetrahedron*, **44**, 6087 (1988)
378. И.Л.Владимирова, А.Ф.Грапов, В.И.Ломкина. В кн. *Реакции и методы исследования органических соединений. Т.16*. Химия, Москва, 1966. С. 1
379. Р.Кирби, С.Уоррен. *Химия фосфорорганических соединений*. Мир, Москва, 1972
380. Ю.Г.Гололобов, Т.В.Колодка, А.С.Оганесян, А.Н.Чернега, М.Ю.Антипин, Ю.Т.Стручков, П.В.Петровский. *Журн. общ. химии*, **56**, 1708 (1986)
381. А.С.Оганесян, О.А.Загуляева, И.В.Семушкина, В.П.Мамаев, П.В.Петровский, А.Н.Чернега, М.Ю.Антипин, Ю.Т.Стручков, Ю.Г.Гололобов. *Журн. общ. химии*, **57**, 2234 (1987)
382. Е.Н.Офицеров, В.Ф.Миронов, Т.Н.Синяшина, И.В.Коновалова, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **60**, 39 (1990)
383. И.В.Коновалова, В.Ф.Миронов, Р.А.Мавлеев, М.Г.Давлиева, Е.Н.Офицеров. В кн. *Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлорорганических продуктов*. (Тр. V Всесоюз. научн. конф.). Ч.2. АзГУ, Баку, 1991. С. 133
384. Л.В.Чверткина, П.С.Хохлов, В.Ф.Миронов. *Успехи химии*, **61**, 1839 (1992)
385. V.F.Mironov, E.N.Ofitserov, A.N.Pudovik. *J. Fluor. Chem.*, **54**, 299 (1991)
386. В.Ф.Миронов, Л.А.Бурнаева, В.М.Крохалев, В.И.Салютин, И.В.Коновалова, Р.А.Мавлеев, П.П.Чернов. *Журн. общ. химии*, **62**, 1425 (1992)
387. V.F.Mironov, L.A.Burnaeva, I.V.Konvalova, V.M.Krokhalev. In *Proceeding of the 10th European Symposium on Fluorine Chemistry, Padua, Italy*, 1992. P. 180
388. В.Ф.Миронов, И.В.Коновалова, Л.А.Бурнаева. В кн. *Химия. Программа «Университеты России»*. Вып. 1. Изд-во МГУ, Москва, 1994. С. 121
389. В.Ф.Миронов, Р.А.Мавлеев, Е.Н.Офицеров, Т.Н.Синяшина, И.В.Коновалова, А.Н.Пудовик. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1676 (1991)
390. В.Ф.Миронов, Т.А.Зябликова, И.В.Коновалова, Р.Г.Гайнуллин. *Новости ЯМР в письмах*, (1), 134 (1995)
391. В.Ф.Миронов, И.В.Коновалова, Т.А.Зябликова. *Журн. общ. химии*, **64**, 1974 (1994)
392. В.Ф.Миронов, И.В.Коновалова, Л.М.Бурнаева, Г.А.Хлопушина, Ю.С.Шастина. *Журн. общ. химии*, **64**, 1217 (1994)
393. Н.М.Каштанова. Автореф. дис. канд. хим. наук. КГУ, Казань, 1984
394. A.N.Pudovik, I.V.Konvalova, L.A.Burnaeva. *Synthesis*, 793 (1986)
395. A.N.Pudovik, I.V.Konvalova. *Sov. Sci. Rev. B., Chem.*, **6**, 225 (1984)
396. И.В.Коновалова, Л.А.Бурнаева, Э.Г.Яркова, Н.М.Каштанова, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **56**, 1242 (1986)
397. И.В.Коновалова, Л.А.Бурнаева, Н.М.Каштанова, Р.Д.Гареев, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **54**, 2445 (1984)
398. И.В.Коновалова, Л.А.Бурнаева, Э.К.Хуснутдинова, Р.Н.Камалетдинова, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **59**, 278 (1989)
399. И.В.Коновалова, Э.К.Хуснутдинова, Л.А.Бурнаева, Г.Х.Фахрутдинова, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **58**, 2771 (1988)
400. И.В.Коновалова, Ю.Г.Тришин, Л.А.Бурнаева, Э.К.Хуснутдинова, В.Н.Чистоклетов, А.Н.Пудовик. *Журн. общ. химии*, **58**, 1292 (1988)
401. Ю.Г.Тришин, М.Р.Ерофеева, В.Н.Чистоклетов. *Журн. общ. химии*, **59**, 1196 (1989)
402. М.Р.Ерофеева, Ю.Г.Тришин, В.Н.Чистоклетов. *Журн. общ. химии*, **59**, 2146 (1989)
403. М.Р.Ерофеева. Автореф. дис. канд. хим. наук. ЛТИ, Ленинград, 1989
404. В.В.Косовцев, В.Н.Чистоклетов, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **41**, 2649 (1971)
405. С.Ф.Алейников, И.Г.Масленников, А.Н.Лаврентьев. *Журн. общ. химии*, **52**, 2134 (1982)
406. С.Ф.Алейников, В.И.Крутиков, И.Г.Масленников, А.В.Кашкин, А.Н.Лаврентьев. *Журн. общ. химии*, **53**, 1537 (1983)
407. С.Ф.Алейников, В.И.Крутиков, А.Н.Лаврентьев. *Журн. общ. химии*, **53**, 2438 (1983)
408. С.Ф.Алейников, В.И.Крутиков, И.Н.Рогозина, А.Н.Лаврентьев. *Журн. общ. химии*, **55**, 576 (1985)
409. С.Ф.Алейников, В.И.Крутиков, И.Н.Рогозина, А.Н.Лаврентьев. *Журн. общ. химии*, **55**, 2710 (1985)

410. В.И.Крутиков, А.В.Найденев, Т.В.Палагина, В.Б.Лебедев, А.Н.Лаврентьев. *Журн. общ. химии*, **58**, 2063 (1988)
411. В.И.Крутиков, А.В.Найденев, Т.В.Палагина, А.Н.Лаврентьев. *Журн. общ. химии*, **89**, 98 (1989)
412. В.И.Крутиков, А.В.Найденев, Т.В.Палагина, А.Н.Лаврентьев. *Журн. общ. химии*, **59**, 1995 (1989)
413. В.И.Крутиков, И.В.Офрина, Е.А.Калавердова. *Журн. общ. химии*, **61**, 840 (1991)
414. Л.Н.Марковский, А.В.Соловьев, В.Е.Пашинник, Ю.Г.Шермолович. *Журн. общ. химии*, **55**, 1015 (1985)
415. Л.Н.Марковский, А.В.Соловьев, Ю.Г.Шермолович. *Журн. общ. химии*, **50**, 2184 (1980)
416. D.P.Bauer, W.M.Douglas, J.K.Ruff. *J. Organometal. Chem.*, **57**, C19 (1973)
417. J.-M.Shreeve, S.M.Williamson. *J. Organometal. Chem.*, **249**, C13 (1983)
418. J.-M.Shreeve, S.M.Williamson. *Organometallics*, **2**, 1104 (1984)
419. *Реакционная способность и пути реакций*. (Под ред. Г.Клопмана). Мир, Москва, 1977
420. А.Я.Дорфман, Л.В.Левина, Т.В.Петрова, В.С.Емельянова, Г.С.Полиббетова. *Журн. общ. химии*, **60**, 840 (1990)

FLUOROALKOXY DERIVATIVES OF TRIVALENT PHOSPHORUS: SYNTHESIS AND REACTIVITY

V.F.Mironov, I.V.Konovalova, E.N.Ofitserov, L.M.Burnaeva

A.E.Arbusov Institute of Organic and Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences

8, Ul. akad. Arbuzova, 420083 Kazan', Russian Federation, Fax +7(843-2)75-2253

Kazan' State University

18, Ul. Lenina, 420008 Kazan', Russian Federation, Fax +7(843-2)38-0994

Ul'yanovsk State University

42, Ul. L'va Tolstogo, 432700 Ul'yanovsk, Russian Federation

The review covers and systematises data on electronic structure, synthesis and chemical properties of fluoroalkyl derivatives of trivalent phosphorus (phosphites, thio- and amidophosphites). The methods of synthesis and reactivity of fluoroalkylphosphites are compared with those of unsubstituted phosphorus(III) derivatives.

Bibliography — 420 references.

Received 11th September 1995