

Карборансодержащие фосфорорганические соединения. Методы синтеза, свойства

Н.Н.Годовиков, В.П.Балема, Е.Г.Рыс

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095) 135–5085

Обобщены данные по синтезу, химическим свойствам и практическому применению карборансодержащих фосфорорганических соединений, проведено сравнение их свойств с аналогичными фосфорорганическими соединениями, не содержащими карборанильных групп.
Библиография — 89 ссылок.

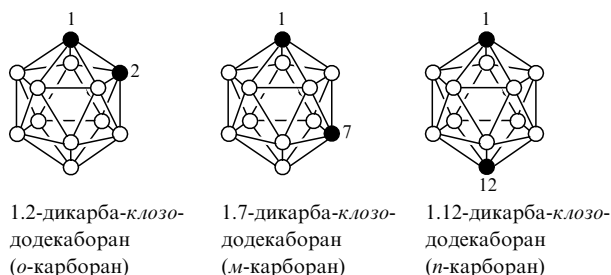
Оглавление

I. Введение	1125
II. Карборансодержащие соединения трехвалентного фосфора	1125
III. Карборансодержащие соединения пятивалентного фосфора	1134
IV. Области возможного практического применения карборансодержащих фосфорорганических соединений	1138
V. Заключение	1139

I. Введение

Карборансодержащие фосфорорганические соединения представляют собой интересный и еще недостаточно изученный класс веществ.

Хотя к настоящему времени существует большое число публикаций, посвященных этим соединениям, они имеют разрозненный характер, не позволяющий в достаточной степени оценить взаимное влияние карборанильных и фосфорсодержащих группировок на реакционную способность. В настоящем обзоре мы обобщили и систематизировали литературные данные по карборансодержащим фосфорорганическим соединениям, ограничиваясь при этом производными дикарба-к-лозо-додекаборанов. Структуры и нумерация атомов 1,2-, 1,7- и 1,12-дикарба-к-лозо-додекаборанов представлены ниже.



Н.Н.Годовиков. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, руководитель группы биологически активных фосфорорганических соединений ИХИ РАН.
Телефон: (095) 135–9239.

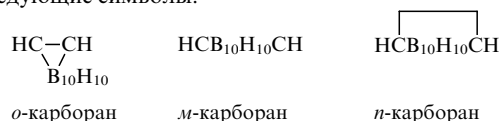
В.П.Балема. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же группы.

Е.Г.Рыс. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же группы.

Область научных интересов авторов: химия фосфорорганических соединений: синтез, химические и биологические свойства.

Дата поступления 30 октября 1996 г.

Для сокращенного изображения изомеров используются следующие символы:



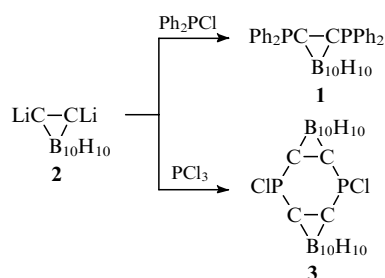
В обзоре будут рассмотрены методы синтеза карборансодержащих соединений трехвалентного и пятивалентного фосфора, обсуждены их химические свойства, а также возможные пути их практического применения.

II. Карборансодержащие соединения трехвалентного фосфора

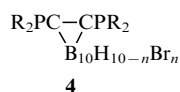
1. Карборанилфосфины

а. Синтез карборанилфосфинов

Первый представитель карборанилфосфинов — бис(дифенилфосфино)-о-карборан (**1**) — был получен в 1963 г. взаимодействием дилитий-о-карборана (**2**) с дифенилхлорфосфином.^{1–3} В дальнейшем реакции литийкарборанов с хлорангидридами кислот трехвалентного фосфора широко использовались для синтеза различных карборансодержащих фосфорорганических соединений, в том числе и циклического строения, подобных **3**.³

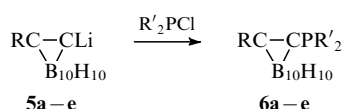


Реакцией соединения **2**, а также дилитиевых производных *B*-бром-*o*-карборана с дифенилхлорфосфином⁴ и диэтилхлорфосфином⁵ синтезированы соответствующие бисфосфины **4**:



R = Et, Ph; *n* = 0, 1.

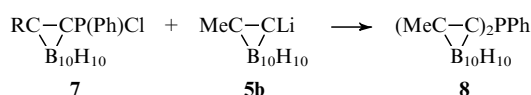
В реакцию с хлорфосфинами вводились также замещенные в положении 1 монолитийкарбораны **5**.⁵⁻⁷



R = H (**a**), Me (**b**), Ph (**c**), HC=CH₂ (**d**), MeC=CH₂ (**e**);

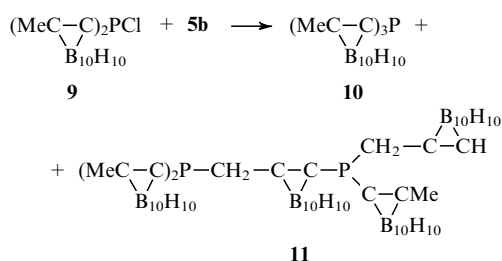
R' = Me, Et, Ph.

Аналогичным образом были синтезированы бис- и трискарборанилфосфины, для чего в реакцию с литиевым производным карборана **5b** вводили карборанилхлорфосфины. Так, из (2-метил-*o*-карборанил)фенилхлорфосфина **7** (R = Me) был получен бис(2-метил-*o*-карборанил)фенилфосфин **8**.⁷

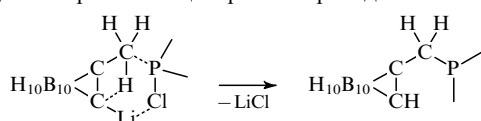


R = Me, Ph.

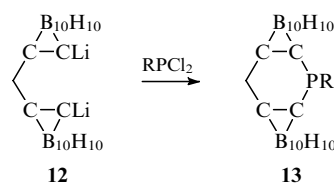
В то же время (2-фенил-*o*-карборанил)фенилхлорфосфин **7** (R = Ph) в подобную реакцию не вступает, что связано, по мнению авторов⁷, как с пространственным, так и с электронным влиянием заместителя у второго атома углерода карборанового ядра. Интересно, что при взаимодействии бис(2-метил-*o*-карборанил)хлорфосфина (**9**) с литиевым производным **5b** наряду с трис(2-метил-*o*-карборанил)фосфином (**10**) образуется также сложное пентакарборанильное соединение **11**, строение которого подтверждено методом РСА.⁸



Образование аномального продукта **11** авторы работы⁸ объясняют протеканием ряда процессов, включающих либо металлизацию метильной группы метил-*o*-карборана в бис(метил-*o*-карборанил)хлорфосфине (**9**) и диспропорционирование метилкарбораниллития, либо перенос реакционного центра в метил-*o*-карбораниллитии (**5b**) от атома углерода, связанного с литием, на атом углерода метильной группы через шестичленное переходное состояние.⁸



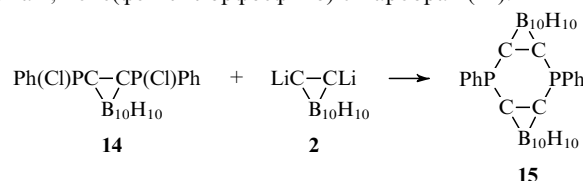
Описан ряд *o*-карборанилфосфинов циклического строения. Так, взаимодействием бис(литийкарборанил)метана (**12**) с MePCl₂ или PhPCl₂ синтезированы фосфины **13**, содержащие фосфиновый цикл.⁹



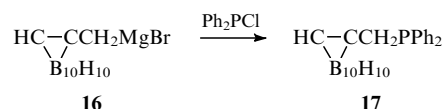
R = Me, Ph.

По данным РСА угол C—P—C шестичленного цикла в метильном производном **13** (R = Me) мало отличается от обычных значений, в то время как угол C—CH₂—C значительно превышает тетраэдрический и составляет 121.8°.¹⁰

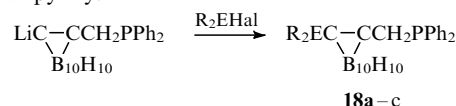
Близкий по строению фосфин **15**, имеющий в цикле два атома фосфора, был получен действием дилитийкарборана (**2**) на 1,2-бис(фенилхлорфосфино)-*o*-карборан (**14**).³



Описаны карборанилфосфины, в которых атом фосфора отделен от карборанильного ядра метиленовыми группами. Так, реакцией *o*-карборанилметилмагнийбромида (**16**) с дифенилхлорфосфином был получен (*o*-карборанилметил)дифенилфосфин (**17**).¹¹

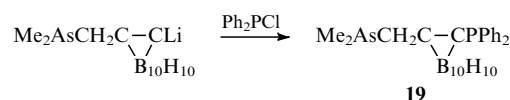


К этому же типу относится упоминавшееся выше соединение **11**. При действии на литиевое производное фосфина **17** диметилхлорфосфина, дифенилхлорфосфина или диметилиодарсина были получены 1,2-дизамещенные *o*-карбораны **18**, содержащие наряду с дифенилфосфинометильной диметилфосфиновой, дифенилфосфиновой или диметиларсиновой группу.¹²

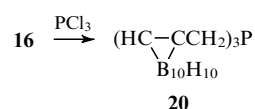


R = Me, E = P (**a**); R = Ph, E = P (**b**); R = Me, E = As (**c**); Hal = Cl, I.

1-Дифенилфосфино-2-диметиларсинометил-*o*-карборан (**19**) получен взаимодействием дифенилхлорфосфина с соответствующим литиевым производным карборана.

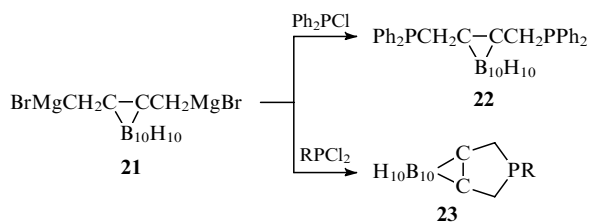


При взаимодействии *o*-карборанилметилмагнийбромида **16** с PCl₃ образуется трис(*o*-карборанилметил)фосфин **20**.



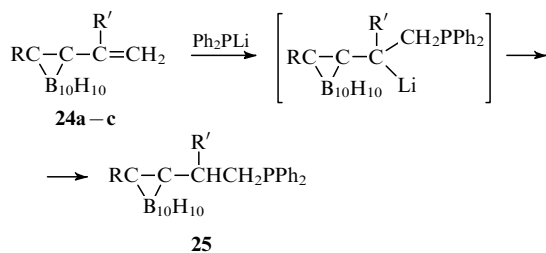
Из бис(броммагнийметил)-*o*-карборана (**21**) действием Ph₂PCl был получен 1,2-бис(дифенилфосфинометил)-*o*-карборан (**22**).¹²

Реакция **21** с MePCl₂ или PhPCl₂ приводит к соответствующим фосфоланам **23**.⁶



R = Me, Ph.

Карборанилфосфины **25**, в которых атом фосфора отделен от карборанильного ядра двумя атомами углерода, были синтезированы реакцией нуклеофильного присоединения Ph_2PLi к активированной *o*-карборанильным заместителем двойной связи 1-винил- и 1-изопропенил-2-замещенных карборанов **24** в кипящем эфирно-бензольном растворе.¹⁴



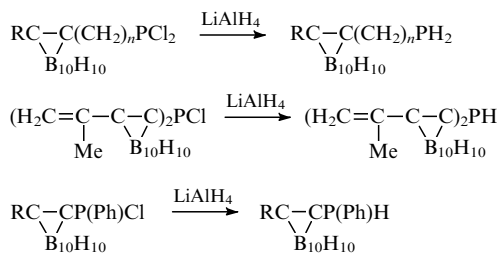
R = Me, R' = H (**a**); R = R' = Me (**b**); R = MeC=CH₂, R' = Me (**c**).

Образующиеся таким путем фосфины представляют собой трудно кристаллизирующиеся вязкие вещества, которые выделяли в виде фосфониевых солей после обработки MeI.

Активация двойной связи в 1-винил- и 1-изопропенил-2-замещенных *o*-карборанах **24a–c** в реакциях нуклеофильного присоединения объясняется высокой электроноакцепторностью *o*-карборанового ядра. В случае 1,2-диизопропенил-*o*-карборана (**24c**) происходит присоединение Ph₂PLi только к одной двойной связи. Это объясняется тем, что отрицательный заряд, появившийся в результате присоединения молекулы Ph₂PLi, уменьшает электроотрицательность карборанильного фрагмента и препятствует протеканию реакции по второй изопропенильной группе.

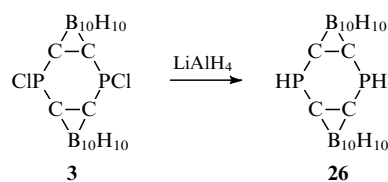
По той же причине аналогичное производное *m*-карборана с Ph_2PLi не реагирует вообще,¹⁴ поскольку *m*-карборанильная группа является более слабой электрооакцепторной группой, чем *o*-карборанильная.

Совершенно иного подхода потребовал синтез *o*-карборанилфосфинов, содержащих группу РН. Эти соединения были получены с выходами 50–70% из соответствующих хлорфосфинов восстановлением LiAlH_4 в эфире.^{7,11} Однако попытка восстановления бис(2-фенил-*o*-карборанил)хлорфосфина не увенчалась успехом.



R = Me, Ph; $n = 0, 1$.

Восстановление циклического дихлорфосфина **3** LiAlH_4 в эфире приводит к дифосфину **26** с выходом 60%.⁷

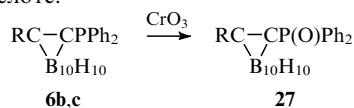


Необходимо отметить, что применение избытка LiAlH_4 для восстановления карборанилхлорфосфинов влечет за собой разрыв связи $\text{C}-\text{P}$ с образованием соответствующего карборана и фосфина. В случае же карборанилфенилхлорфосфинов подобного течения реакции отмечено не было.⁷ Это указывает на способность Ph группы при атоме фосфора повышать устойчивость связи фосфор – карборанильный углерод по отношению к нуклеофилам.

б. Свойства карборанилфосфинов

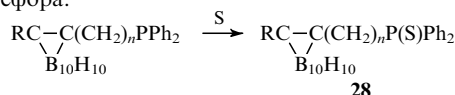
Все основные свойства фосфинов, не содержащих карборанильные группы, присущи и карборанилфосфинам. Вместе с тем, карборанильные группы в определенной степени влияют на свойства фосфорного заместителя. Это влияние зависит от количества карборанильных групп и их строения, а также характера заместителей, находящихся в карборановом ядре и у атома фосфора, причем в большинстве случаев трудно определить, когда основное влияние оказывают электронные факторы, а когда — стерические.

Карборанилфосфины устойчивы к действию кислорода воздуха. Их окисление происходит в сравнительно жестких условиях. Так, метил- и фенилзамещенные *o*-карборанилдифенилфосфины **6b,c** удалось окислить до соответствующих фосфиноксидов **27** лишь действием CrO_3 в уксусной кислоте.¹¹



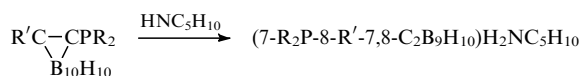
R = Me, Ph.

Присоединение серы к третичным карборанилфосфинам протекает труднее, чем к обычным третичным фосфинам, причем на условия реакции влияет как характер заместителей в карборановом ядре, так и его удаленность от атома фосфора.¹¹


$$n = 1, \text{R} = \text{H} \text{ (17)}; n = 0, \text{R} = \text{CH}=\text{CH}_2 \text{ (6d)};$$
$$n = 0, R = \text{MeC}=\text{CH}_2 \text{ (6e).}$$

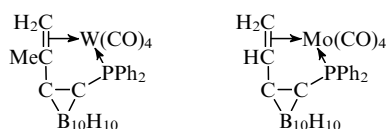
Если для (*o*-карборанилметил)дифенилфосфина **17** реакция протекает в мягких условиях в бензоле при 60°C, то для карборанилфосфинов **6d** и **6e** требуется нагревание до 180°C.¹¹

В щелочной среде карборанилфосфины легко расщепляются по связи Р—С(карборан), однако при действии пиперидина в мягких условиях эта связь сохраняется. В этом случае имеет место раскрытие карборанового ядра с образованием *нидо*-карборанилфосфинов.¹⁵

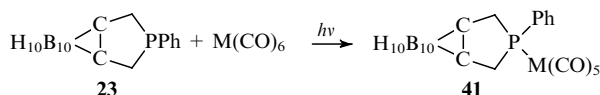

$$R = \text{Ph, Et, Pr}^i, \text{OEt}; R' = \text{Me, PR}_2.$$

в. Комплексы переходных металлов с карборанилфосфинами

Вскоре после того как были получены первые карборанил-фосфины, появились сообщения об использовании их в качес-



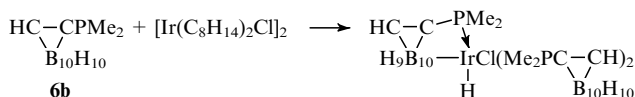
o-Карборанофосфолан **23** (R = Ph) при облучении УФ-светом в растворе ТГФ в присутствии гексакarbониллов Cr, Mo и W образует комплексы **41** с вытеснением одной карбонильной группы.⁶



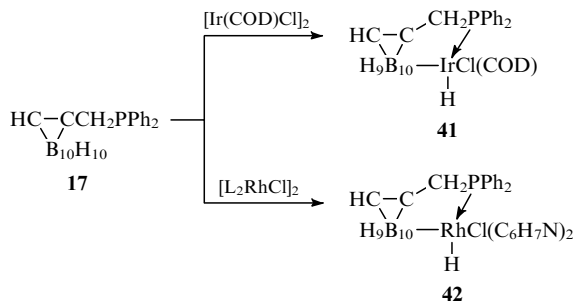
M = Cr, Mo, W.

Все описанные выше комплексы — твердые, устойчивые на воздухе соединения, однако, большинство из них разлагается на свету. Связь с металлом в них осуществляется за счет свободной электронной пары атома фосфора.

Синтезированы также комплексы переходных металлов с карборанилфосфинами, в которых наряду со связями P—M образуются связи B—M по атому B в положении 3(6) карборанового ядра. Такой комплекс, например, образуется при взаимодействии карборанилфосфина **6a** (R' = Me) с циклооктеновым комплексом иридия.²⁰



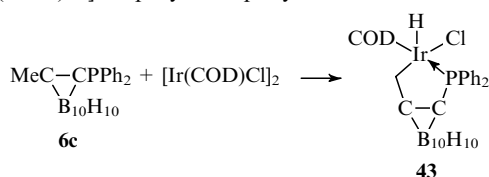
Реакцией (*o*-карборанилметил)дифенилфосфина **17** с комплексами иридия и родия в присутствии 4-метилпиридина удалось получить другие представители комплексных соединений такого типа, например **41**, **42**.²¹



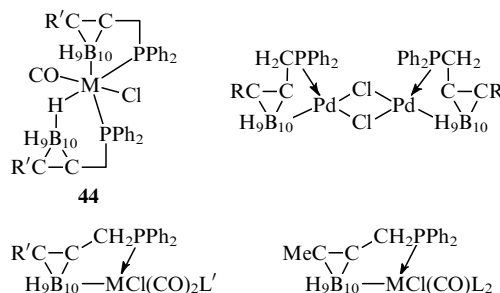
L = CO, C₈H₁₄; COD — циклооктадиен.

При взаимодействии соединения **17** с [Rh(CO)₂Cl]₂ (в углеводородных растворителях при 25°C) образуется плоскоквадратный d⁸-комплекс родия — *транс*-(*o*-HCB₁₀H₁₀C—CH₂PPh₂)₂Rh(CO)Cl, — который при нагревании с избытком фосфина или 4-метилпиридина не образует продуктов внутримолекулярного металлизации.²¹

Дальнейшее изучение циклометаллирования карбораносодержащих фосфинов комплексами Rh(I) и Ir(I) показало, что как структура, так и характер заместителя в положении 1 карборана могут оказывать существенное влияние на направление реакции и природу конечного продукта.²² Установлено, что (2-метил-*o*-карборанил)дифенилфосфин **6b** (R' = Ph) с комплексами Rh(I) в реакцию не вступает, в то время как с [Ir(COD)Cl]₂ образуется продукт **43**.



Наряду с *B*-металлированными комплексами карборанилфосфинов Rh, Ir в условиях восстановительного карборанирования синтезирован ряд подобных комплексов Pd, Os и Ru.^{23–25}



M = Ru, Os; R = H, Prⁱ; R' = H, Me;

L = ; L₂ = ; L' = R'C—CCH₂PPh₂.
B₁₀H₉

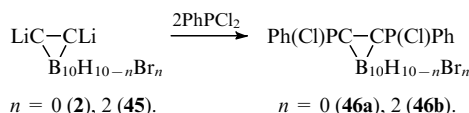
В комплексах **44** (M = Ru, Os) наряду с *B*-металлированным карборанилфосфиновым лигандом также присутствует карборанилфосфин, координированный с атомом металла посредством атома фосфора и атома водорода в положении 9 карборанильного ядра.²⁵

2. Карбораносодержащие производные кислот трехвалентного фосфора

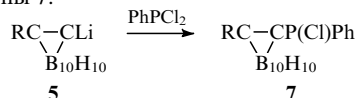
а. Карбораносодержащие галогенфосфины

Основным методом синтеза карбораносодержащих галогенфосфинов является взаимодействие литиевых производных карборанов с галогенфосфинами или с PCl₃.

Первые карборанилхлорфосфины **46a, b** были получены из 1,2-дилитий-*o*-карборана **2**³ или его *B*-дибромзамещенного аналога **45**⁴ и PhPCl₂.

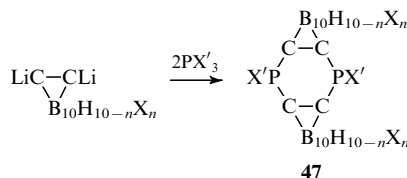


Аналогично из литиевых производных 1-замещенных *o*-карборанов **5** и фенилди-хлорфосфина были синтезированы соответствующие карбораносодержащие фенилхлорфосфины **7**.⁷



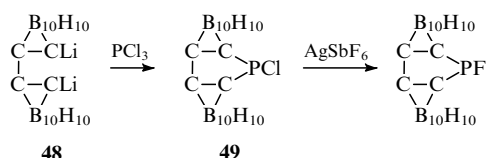
R = Me, Ph.

Дилитийкарбораны реагируют с PCl₃, PBr₃ и PI₃ с образованием димерных галогендикарборанофосфинов **47**.^{3, 4, 26}

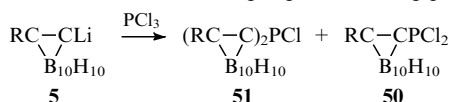


n = 0–10; X, X' = Cl, Br, I.

Взаимодействие дилитиевого производного би-*o*-карборана **48** с PCl₃, приводит к хлорфосфолану **49** с выходом 94%. Действием AgSbF₆ он был превращен в соответствующий фторфосфолан.²⁷

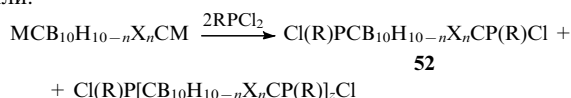


В результате реакции PCl_3 с литиевыми производными **5** образуются бис(*o*-карборанил)хлорфосфины **51** с примесью небольших количеств *o*-карборанилдихлорфосфинов **50**.^{7,28}



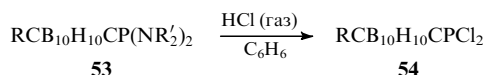
R = HC=CH₂, MeC=CH₂, Me, Ph.

1,7-Диметаллированные *m*-карбораны реагируют с PCl_3 , а также с PhPCl_2 или AlkPCl_2 , образуя соответственно бис(дихлорфосфино)-, бис(алкилхлорфосфино)- и бис(фенилхлорфосфино)-*m*-карбораны **52**, а также олигомерные продукты. Циклические фосфины при этом обнаружены не были.^{29–31}



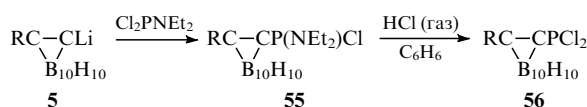
$n = 0-10$; $z = 2-10$; M = Li, Na, K; R = Cl, Ph, Alk; X = F, Cl, Br, I.

Недостатком указанных выше методов являются определенные трудности, возникающие при очистке карборанилхлорфосфинов. Действие сухого HCl в бензоле на карборансодержащие амидофосфиты **53** позволяет получать соответствующие карборанилхлорфосфины **54** с выходами до 95% и высокой степенью чистоты.^{32–34}



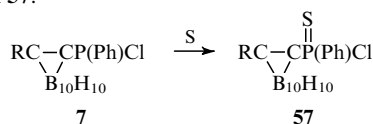
R = *o*-H, *m*-H, *o*-Me, *o*-Ph, *o*-MeC=CH₂; R' = Me, Et.

Аналогично протекает реакция и с *o*-карборанил(диалкиламино)хлорфосфинами **55**, легко получающимися при действии (диалкиламино)дихлорфосфинов на литиевые производные замещенных карборанов **5**.³³



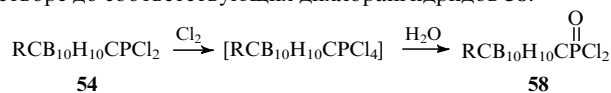
R = Me, Ph.

Карборанилсодержащие хлорфосфины значительно менее реакционноспособны, чем алкил- или арилхлорфосфины. Причиной этого могут быть как стерические факторы, так и электронное влияние электронодефицитной карборанильной группы. Они устойчивы к действию кислорода воздуха при комнатной температуре. Карборанилдихлорфосфины и дикарборанилхлорфосфины не присоединяют серу в жестких условиях даже в присутствии AlCl_3 и FeCl_3 , в то время как *o*-карборанилфенилхлорфосфины **7** при нагревании до 170–180°C серу присоединяют, образуя соответствующие *o*-карборанил(фенил)фосфинотиохлориды **57**.^{11,32}



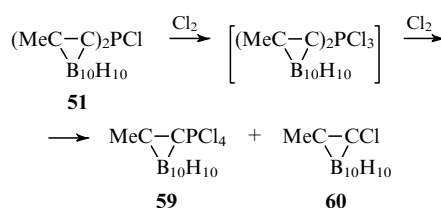
R = Me, Ph.

Присоединение хлора к карборансодержащим хлорфосфинам протекает легко и, как правило, сопровождается экзотермическим эффектом. Продукты присоединения при этом выделены не были, однако предполагается промежуточное образование карборанилхлорфосфоранов, легко гидролизующихся влагой воздуха или в водно-диоксановом растворе до соответствующих дихлорангидридов **58**.



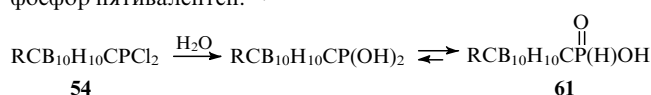
R = *o*-Me, *o*-Ph, *m*-H.

Вместе с тем имеется сообщение⁷, не подтвержденное экспериментальными данными, что при действии на бис(2-метил-*o*-карборанил)хлорфосфин **51** избытка хлора образуется кристаллический метил-*o*-карборанилтетрахлорфосфоран **59** и 1-метил-2-хлор-*o*-карборан **60**, т.е. происходит разрыв одной связи фосфор–карборановый углерод.



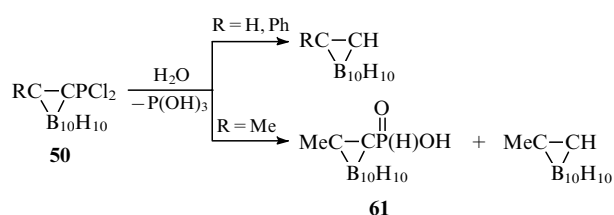
Бис(2-фенил-*o*-карборанил)хлорфосфин **51** (R = Ph) с хлором не реагирует,⁷ что можно объяснить стерическими препятствиями, обусловленными наличием у атома фосфора двух 2-фенил-*o*-карборанильных групп.

Карборансодержащие хлорфосфины легко вступают во взаимодействие с различными нуклеофильными реагентами, такими как вода, спирты, амины, азиды и др. Однако часто эти реакции сопровождаются расщеплением связи P–C, причем этот процесс зависит как от природы атакующего нуклеофила, так и от строения карборанилхлорфосфина. Было показано, что *o*- и *m*-карборанилдихлорфосфины **54** гладко гидролизуются при комнатной температуре влагой воздуха, образуя соответствующие карборанилфосфинистые кислоты, в которых, судя по данным ИК-спектров, несмотря на электроноакцепторный эффект карборанильной группы, фосфор пентавалентен.^{33,34}

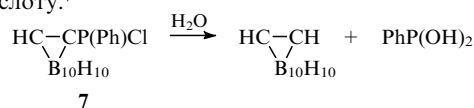


R = *m*-H, *o*-H, *o*-Me, *o*-Ph.

Гидролиз *o*-карборанилдихлорфосфинов **50** (R = H, Ph) в водно-диоксановом растворе в присутствии соляной кислоты приводит исключительно к продуктам расщепления связи P–C (карборан), в то время как (2-метил-*o*-карборанил)дихлорфосфин **50** (R = Me) в тех же условиях превращается главным образом в (2-метил-*o*-карборанил)фосфиновую кислоту **61** (выход 75%), наряду с продуктами расщепления связи C–P.³² По-видимому, в последнем случае сказывается влияние метильного заместителя, уменьшающего электроноакцепторные свойства карборанильной группы и способствующего увеличению прочности связи C–P.

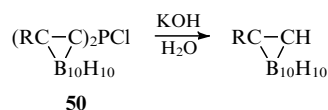


o-Карборанилфенилхлорфосфин, по-видимому, из-за наличия у атома фосфора трех электроноакцепторных заместителей весьма неустойчив к гидролизу и даже влагой воздуха расщепляется на карборан и фенилфосфонистую кислоту.⁷



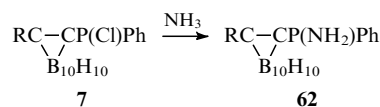
Легкость расщепления связи C—P карборансодержащих хлорфосфинов может быть связана со склонностью карборанильной группы, находящейся у атома фосфора, при определенных условиях играть роль псевдогалогена. Аналогично ведут себя карборанилфосфинистые кислоты, в которых при нагревании водных растворов происходит расщепление связи фосфор—C(карборан).³²

Бис(*o*-карборанил)хлорфосфины устойчивы к действию воды; щелочной гидролиз приводит исключительно к продуктам расщепления по связи C—P.³²



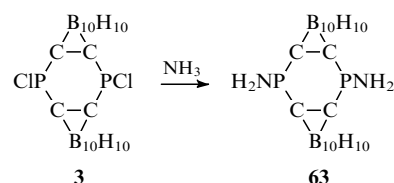
R = Me, Ph.

В отличие от реакции с водой при действии на карборансодержащие хлорфосфины аммиака происходит замещение атома хлора без расщепления связи C—P с образованием соответствующих амидов **62**.⁷

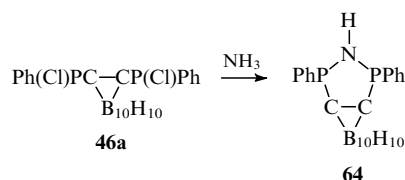


R = Me, Ph.

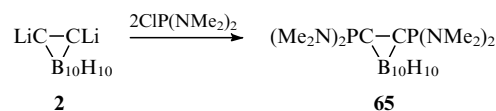
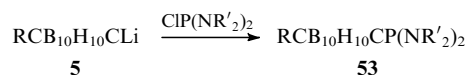
Аналогично протекает реакция с аммиаком и для димерного дихлорфосфина **3**. При этом образуется циклический диамид **63**.³



Взаимодействие сухого аммиака с 1,2-бис(фенилхлорфосфино)карбораном (**46a**) происходит с участием обоих атомов хлора и приводит к циклическому имиду **64**.

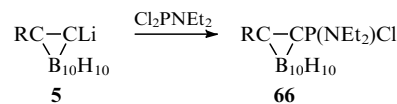


Известны диалкиламидопроизводные карборансодержащих кислот трехвалентного фосфора, которые использовались в качестве промежуточных продуктов для синтеза карборанилхлорфосфинов. Методы синтеза этих веществ основаны на взаимодействии монолитийкарборанов^{11, 32, 34} или дилитийкарборана³⁵ с бис(диалкиламино)хлорфосфинами.



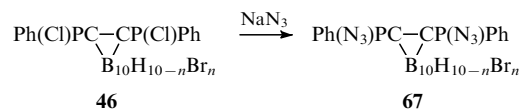
R = *m*-H, *o*-H, *o*-Me, *o*-Ph; R' = Me, Et.

Попытки получить бис(карборанил)диалкиламинофосфины действием литиевых производных *o*-карборанов **5** на аминодихлорфосфины не дали положительных результатов. В этом случае имеет место замещение лишь одного атома хлора с образованием диалкиламино(*o*-карборанил)хлорфосфинов **66**. Замещение второго атома хлора не происходит, по-видимому, вследствие пространственных затруднений.^{11, 33}



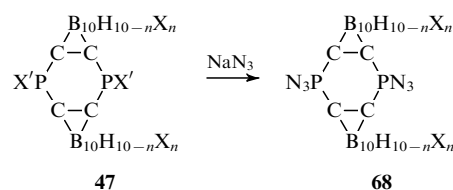
R = Me, Ph.

Карборансодержащие хлорфосфины легко реагируют с азидом натрия. Таким путем были получены, например, бромзамещенные 1,2-бис(азидофенилфосфино)-*o*-карбораны **67**.^{3, 4, 26}



n = 0–2.

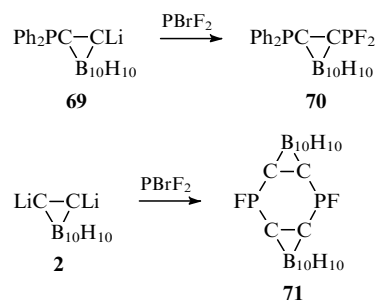
Бисазид **67** нестабилен и при 60°C полимеризуется. Аналогично из циклических галогенфосфинов **47** были получены циклические фосфиназиды **68**.^{3, 4, 26}



n = 0–10; X = Cl, Br; X' = Cl, Br, I.

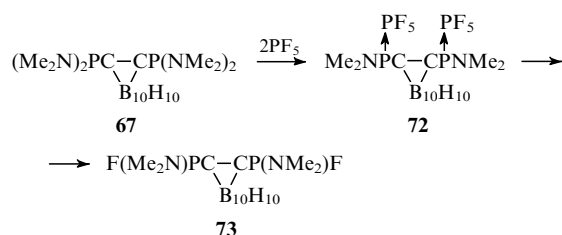
Эти соединения легко реагируют с третичными фосфинами, образуя соответствующие фосфазосоединения. Полимеры, полученные на их основе, обладают полезными свойствами.^{4, 26}

В конце 70-х – начале 80-х годов были впервые получены карборансодержащие фторфосфины и их платиновые комплексы. Для их синтеза были использованы различные способы. Так, при действии PBrF₂ на 2-литий-1-дифенилфосфино-*o*-карборан (**69**) был получен 1-дифенилфосфино-2-дифторфосфино-*o*-карборан (**70**).³⁶ Аналогичная реакция с дилитий-*o*-карбораном **2** привела к образованию циклического фторфосфина **71**.³⁵



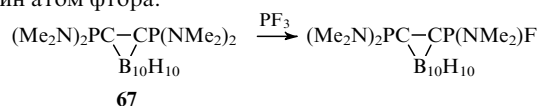
Для синтеза фтораимидов была использована реакция PF₅ с 1,2-бис(диметиламинофосфино)-*o*-карбораном (**67**) (*n* = 0).³⁵

При этом показано, что вначале образуется аддукт **72** с двумя молекулами PF_5 , который при длительном нагревании превращается в соответствующий фторфосфин **73**, причем вводится только один атом фтора к каждому атому фосфора.

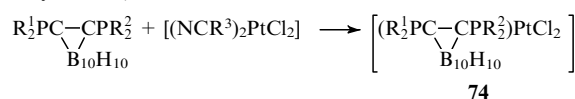


Аддукт **72** представляет собой комплекс, содержащий связь $\text{P(III)}-\text{P(V)}$. По мнению авторов³⁸, в растворе ацетонитрила это соединение имеет ионное строение. Эта реакция была изучена и на других примерах.^{35–38}

Были сделаны также попытки провести замену группы NMe_2 карборансодержащего аминокфосфина **67** на атом фтора действием PF_3 .^{35,36} Эта реакция идет медленно, и при нагревании в течении нескольких дней удается ввести лишь один атом фтора.³⁶



Карборансодержащие фторфосфины устойчивы на воздухе, но медленно гидролизуются в растворах. Действием цианидных комплексов Pt(II) они легко превращаются в соответствующие *цис*-комплексы **74** с выходами от 42 до 85%.³⁹

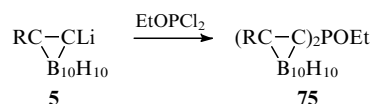


$\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{NMe}_2$; $\text{R}^2 = \text{F}, \text{C}_6\text{F}_6, \text{Ph}, \text{NMe}_2$; $\text{R}^3 = \text{Me}, \text{Ph}$.

6. Карборансодержащие эфиры кислот трехвалентного фосфора

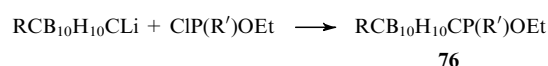
Карборансодержащие эфиры кислот трехвалентного фосфора хорошо изучены. Синтезированы эфиры, в которых атом фосфора связан с атомом углерода карборана непосредственно или через другие атомы, а также тиоэфиры и селеноэфиры, в которых атом фосфора связан с атомом бора карборанильной группы через серу или селен.

Известно несколько путей синтеза карборансодержащих эфиров кислот трехвалентного фосфора, в которых атом фосфора связан непосредственно с атомом углерода карборанового ядра. Наиболее надежным является реакция литиевых производных карборана с соответствующими хлорфосфитами или хлорфосфинитами. Так, взаимодействием 2-замещенных 1-литий-*о*-карборанов **5** с EtOPCl_2 были получены с выходами до 70% соответствующие этилди(*о*-карборанил)фосфиниты **75**.⁴⁰



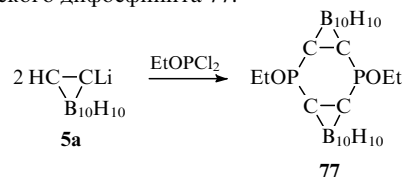
$\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{MeC}=\text{CH}_2$.

Аналогично были синтезированы эфиры карборансодержащих фосфонистых и фосфинистых кислот.^{41–43}

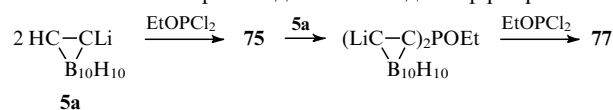


$\text{R} = o\text{-H}, m\text{-H}, p\text{-H}, o\text{-Me}, o\text{-Ph}, o\text{-MeC}=\text{CH}_2$; $\text{R}' = \text{Me}, \text{OEt}$.

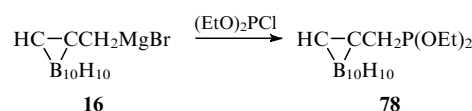
Литиевое производное незамещенного карборана реагирует с этилдихлорфосфитом с образованием только циклического дифосфинита **77**.⁴⁰



Причиной этого может быть описанное в работах^{44,45} диспропорционирование 1-литий-*о*-карборана (**5a**) на 1,2-дилитий-*о*-карборан (**2**) и карборан и последующее взаимодействие дилитиевого производного **2** с этилдихлорфосфитом. Не исключено также, что образование циклического продукта **77** происходит в результате металлирования *о*-карбораниллитием **5a** промежуточно образующегося ди(*о*-карборанил)фосфинита (**75**) и последующего взаимодействия литиевого производного с этилдихлорфосфитом.

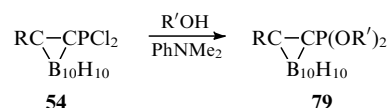


Описан синтез диэтил(*о*-карборанилметил)фосфонита **78** при взаимодействии диэтилхлорфосфита с 1-броммагний-метилкарбораном **16**.⁴⁶



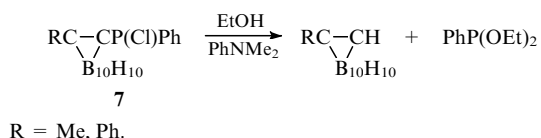
Эфиры карборансодержащих кислот трехвалентного фосфора могут быть получены взаимодействием спиртов с соответствующими карборанилхлорфосфинами. Однако этот метод неудобен ввиду трудностей очистки продуктов реакции. Имеются сведения,³¹ что при действии метилового спирта на 1,7-бис(дихлорфосфино)- и 1,7-бис(фенилхлорфосфино)-*м*-карбораны **52** образуются соответствующие тетра- или диметилловые эфиры карборансодержащих кислот трехвалентного фосфора. Однако авторы не приводят доказательства строения этих веществ.

Были изучены реакции карборансодержащих хлорфосфинов со спиртами в присутствии диметиланилина или этилата натрия. Показано, что происходящие при этом процессы зависят как от строения соответствующего хлорфосфина, так и условий проведения реакции. При взаимодействии 2-замещенных *о*-карборанилдихлорфосфинов **54** с метанолом или этанолом в присутствии диметиланилина с выходами до 80% получены соответствующие эфиры карборанилфосфонистых кислот **79**.⁷

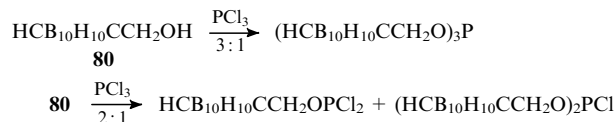


$\text{R} = \text{H}, \text{Me}$; $\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}$.

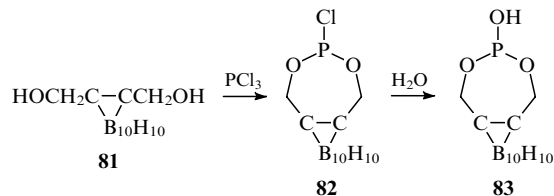
Попытка осуществить реакцию между *о*-карборанилди-хлорфосфинами **54** и этилатом натрия привела только к продуктам расщепления по связи $\text{C}-\text{P}$.⁷ Аналогично протекает реакция в случае 2-замещенных *о*-карборанилфенилхлорфосфинов **7**, которые расщепляются даже спиртами в мягких условиях в присутствии диметиланилина. Авторы⁷ объясняют это наличием у атома фосфора, кроме карборанильной также фенильной группы и атома хлора, что снижает устойчивость $\text{C}-\text{P}$ -связи.



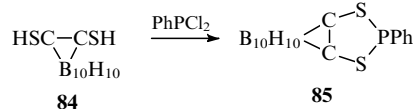
Для синтеза карборансодержащих эфиров и тиоэфиров кислот трехвалентного фосфора использовались также карборансодержащие спирты и дитиолы. Так, описано взаимодействие 1-гидроксиметил-*o*-карборана (**80**) с PCl_3 , приводящее в зависимости от соотношения реагентов к продуктам замещения одного, двух или трех атомов хлора, причем, несмотря на отсутствие оснований, образования кислых фосфитов не наблюдалось.⁴⁷



В реакцию с PCl_3 вводили также 1,2-бис(гидроксиметил)-*o*-карборан (**81**). В результате был получен соответствующий циклический хлорфосфит **82**, превращенный контролируемым гидролизом в кислый фосфит **83**.⁴⁸



Взаимодействием *o*-карборан-1,2-дитиола (**84**) с PhPCl_2 был синтезирован циклический карборансодержащий фенилдитиофосфонит **85**.⁴⁹

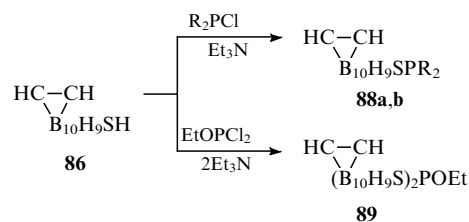


Реакционная способность карбораниловых или карборанилметилвых эфиров кислот трехвалентного фосфора заметно ниже по сравнению с аналогичными эфирами, не содержащими карборанильных групп. Она зависит как от количества карборанильных групп, связанных с атомом фосфора, так и от характера заместителей в карборановом ядре.

Карборанилфосфониты устойчивы к действию кислорода воздуха и не окисляются даже при нагревании до 100°C, однако легко подвергаются окислению при действии N_2O_4 .⁵⁰ Присоединение серы, CuCl , азидов, а также реакции Арбузова и Перкова протекают труднее, чем для фосфонитов, не содержащих карборанильной группы.^{41–43}

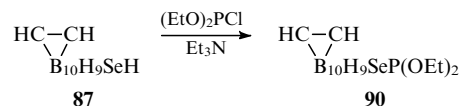
Бис(карборанил)фосфиниты серу не присоединяют, не образуют комплексов с CuCl , не реагируют с азидами, не вступают в реакцию Арбузова.⁴⁰ Инертность этих соединений можно объяснить как стерическими препятствиями, создаваемыми двумя карборанильными группами, так и большим суммарным электроотрицательным эффектом этих групп.⁴⁰

B-Замещенные карборансодержащие тио-^{51–53} и селеноэфиры⁵⁴ кислот трехвалентного фосфора были синтезированы исходя из *o*-карборан-9-илтиола (**86**) или *o*-карборан-9-илселенола (**87**). Реакции проводили в присутствии триэтиламина в инертной атмосфере при –30°C. При взаимодействии соединения **86** с EtOPCl_2 , $(\text{EtO})_2\text{PCl}$ или Ph_2PCl получены соответствующие тиоэфиры **88** и **89** с высокими выходами.^{51–53}

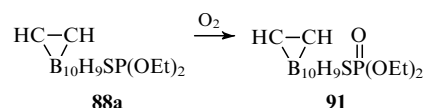


R = EtO (a), Ph (b).

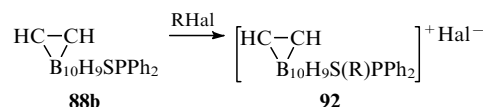
При взаимодействии $(\text{EtO})_2\text{PCl}$ с *o*-карборан-9-илселенолом **87** соответствующий селеноэфир **90** образуется, но выделить его в индивидуальном состоянии не удалось.⁵⁴



o-Карборан-9-иловые тиоэфиры кислот трехвалентного фосфора типа **88a,b** присоединяют серу, селен, образуют комплексы с карбонилами металлов, вступают в реакции Арбузова и Перкова. Как правило, указанные тиоэфиры достаточно устойчивы на воздухе, однако тиофосфит **88a** окисляется кислородом воздуха до тиофосфата **91** уже при хроматографировании на силикагеле.⁵²

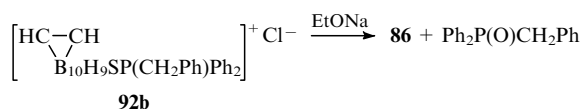


Тиофосфинит **88b** при действии алкилирующих реагентов превращается в устойчивые квазифосфониевые соли **92**.⁵⁵

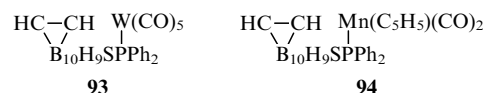


92	R	Hal	Выход, %
a	Me	I	98
b	PhCH ₂	Cl	50
c	H ₂ C=CHCH ₂	Br	62

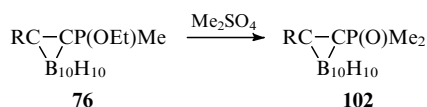
На примере соли **92b** было показано, что действие этилата натрия в этаноле приводит к расщеплению связи P–S с образованием тиола **86** с практически количественным выходом и дифенилбензилфосфиноксида.⁵⁵



Тиофосфинит **88b** образует комплексы **93** и **94** соответственно с тетрагидрофуранопентакарбонилем вольфрама и с циклопентадиенилтетрагидрофуранодикарбонилем марганца.⁵³

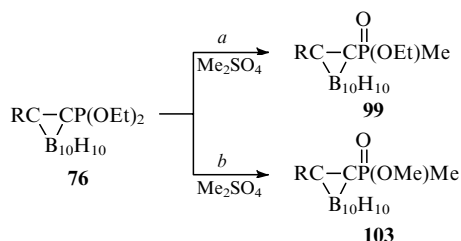


Тиофосфинит **88b** достаточно стабилен при нагревании до 200°C в атмосфере аргона, в то время как тиофосфит **88a** уже при 120°C претерпевает превращение с образованием смеси продуктов, среди которых были найдены дитиофосфит **89** (29.9%), *O*-этил-*S,S*-бис(*o*-карборан-9-ил)дитиофосфат (**95**) (4.8%), *O,O*-диэтил-*S*-(*o*-карборан-9-ил)тиофосфат (**96**) (10.6%), *O*-этил-*S*-(*o*-карборан-9-ил)этилтиофосфонат (**97**) (17.6%), $(\text{EtO}_2)\text{P}(\text{H})\text{O}$ (30.5%) и 6% неидентифицированных продуктов.⁵⁵



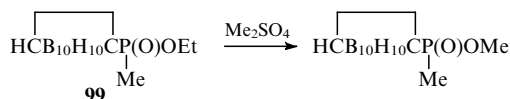
R = H, Me.

В случае диэтил(*o*-карборанил)фосфонитов для осуществления аналогичной реакции необходимо нагревание до 110–120°C, причем если из диэтил(2-метил-*o*-карборанил)фосфонита **76** (R = Me) был получен этил(2-метил-*o*-карборанил)метилфосфинат **99** с выходом 78%, то для *o*-карборанилфосфонитов **76** (R = H, MeC=CH₂) реакция сопровождается переэтерификацией с образованием соответствующих метил(*o*-карборанил)метилфосфинатов **103** с выходами до 56%.⁵⁶

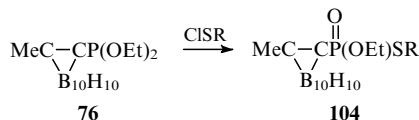


a: R = Me; b: H, MeC=CH₂.

Такое же переалкилирование происходит при нагревании этил(*n*-карборанил)метилфосфината с избытком Me₂SO₄.⁵⁶

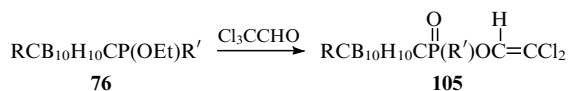


При взаимодействии диэтил(*o*-карборанил)фосфонитов с сульфенилхлоридами легко протекает реакция Арбузова.^{41, 42} Например, с бутилсульфенилхлоридом и 2,4-динитрофенилсульфенилхлоридом в среде четыреххлористого углерода соответствующие тиоэфиры **104** были получены с выходами до 90%.



R = Bu, 2,4-(NO₂)₂C₆H₃.

Реакция Перкова осуществлена на нескольких примерах. При взаимодействии соединений **76** с большим избытком хлораля без растворителя получены соответствующие дихлорвиниловые эфиры карборанилфосфоновых и карборанилфосфиновых кислот **105** с выходами от 44 до 90%.^{43, 50}

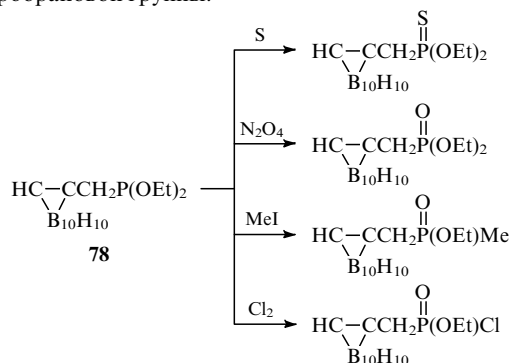


R = *p*-H, *m*-H, *o*-H, *o*-Me, *o*-Ph, *o*-MeC=CH₂; R' = Me, OEt.

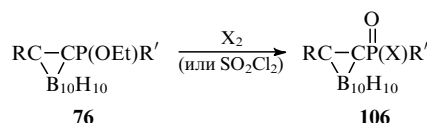
(Карборанил)метилфосфиниты вступают в эту реакцию легче, чем карборанилфосфониты. Кроме того, на легкость протекания реакции влияют электроноакцепторные свойства карборанильных групп, определяемые в данном случае природой карборанильного ядра. Заместители, находящиеся в этих ядрах, вносят лишь небольшой вклад в общий электронный эффект карборанильных групп, но оказывают существенное стерическое влияние.^{43, 50}

Известны карборансодержащие эфиры кислот пятивалентного фосфора, у которых карборановая группа отделена от атома фосфора метиленовым звеном. Для их получения были использованы обычные реакции, характерные для

эфиров кислот трехвалентного фосфора, не содержащих карборановой группы.⁴⁶

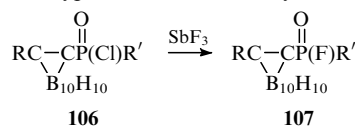


Хлор- и бромангидриды *o*-карборансодержащих кислот пятивалентного фосфора **106** получены действием хлористого сульфурида, хлора или брома на эфиры карборансодержащих кислот трехвалентного фосфора **76**.^{40, 42, 50}



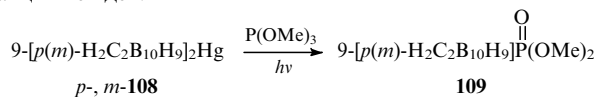
R = Ph, MeC=CH₂; R' = Me, OEt, ---C---CH ; X = Cl, Br.

Фторангидриды **107** синтезированы действием трехфтористой сурьмы на соответствующие хлорангидриды **106**.⁵⁰



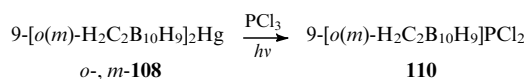
R = Ph, MeC=CH₂; R' = Me, OEt.

Первые представители карборансодержащих кислот пятивалентного фосфора, в которых атом фосфора непосредственно связан с атомом бора в положении 9 карборанильной группы, были получены реакцией бис(*n*- или *m*-карборан-9-ил)ртути **108** с триметилфосфитом при УФ-облучении. Таким путем был получен диметил(*n*-карборан-9-ил)фосфонат **109** с выходом 60%. В тех же условиях получить диметил(*m*-карборан-9-ил)фосфонат *m*-**109** удалось с выходом не выше 5%, а с бис(*o*-карборан-9-ил)ртутью реакция не идет.⁵⁷

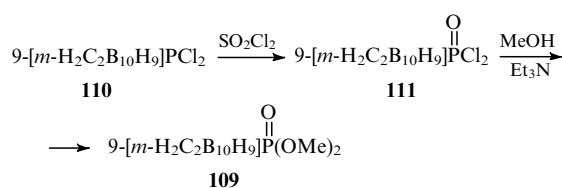


Проведена оценка σ^Ф для 9-*n*- и 9-*m*-карборанильных групп, значения которых составили соответственно –1.68 и –1.81, что указывает на электронодонорный характер этих групп.⁵⁷

Бис(*o*-карборан-9-ил)ртуть **108** при УФ-облучении реагирует с PCl₃, образуя соответствующий дихлорфосфин **110** с выходом 5%. Аналогично реагирует и *m*-карборанильное производное ртути (выход 10%).

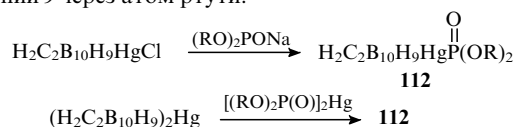


(*m*-Карборан-9-ил)дихлорфосфин **110** был окислен до соответствующего дихлорфосфоната **111** действием SO₂Cl₂, который затем при взаимодействии с метанолом в присутствии триэтиламина был превращен в диметил(*m*-карборан-9-ил)фосфонат **109**.⁵⁸



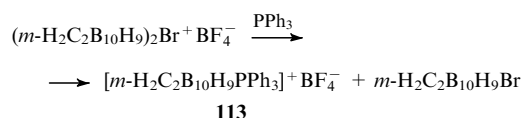
Результаты рентгеноструктурных и ИК-спектроскопических исследований диметил(*n*- или *m*-карборан-9-ил)фосфонатов **109** показали наличие в их кристаллах водородных связей; при этом установлено, что производное *n*-карборана образует димерные ассоциаты.^{57, 60}

Синтезированы карборансодержащие производные кислот пятивалентного фосфора **112**, в которых *o*-, *m*- или *n*-карборанильная группа связана с атомом фосфора в положении 9 через атом ртути.^{61, 62}



R = Me, Et, Prⁱ.

Описан синтез тетрафторбората (*m*-карборан-9-ил)трифенилфосфония. Для производных *o*-карборана аналогичную соль получить не удалось.⁶³

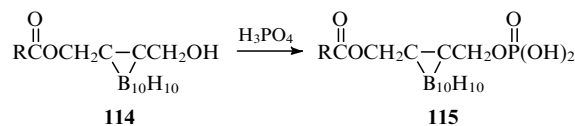


2. Производные кислот пятивалентного фосфора, содержащие карборанильную группу в эфирной части молекулы

Известны многочисленные примеры эфиров фосфорных кислот, содержащих карборанильную группу в эфирной части молекулы, в которых атомы углерода или бора карборанильной группы связаны с атомом фосфора через серу или селен, а также через гидроксид- или меркаптоалкильные группы.

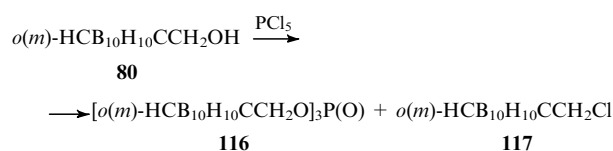
Исходными веществами для синтеза карборанилалкиловых эфиров кислот фосфора послужили разнообразные гидроксиметилкарбораны.

Первые *o*-карбораниловые эфиры фосфорной кислоты **115** были синтезированы взаимодействием моноацилированных 1,2-бис(гидроксиметил)-*o*-карборанов **114** с H₃PO₄ при 100–120°C.⁶⁴

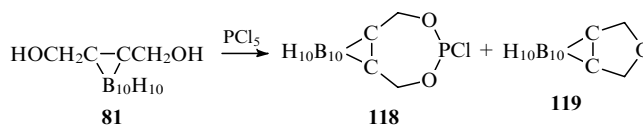


R = Alk.

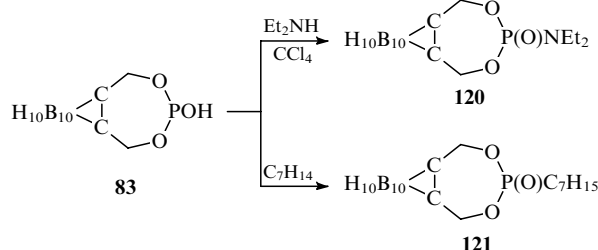
При действии PCl₅ на гидроксиметил-*o*- или -*m*-карбораны **80** образуются трис(гидроксиметилкарборанил)фосфаты **116**, причем выход производного *m*-карборана составляет 90%, а выход производного *o*-карборана не превышает 26%. Вторым продуктом реакции является соответствующее хлорметильное производное **117**.^{65, 66}



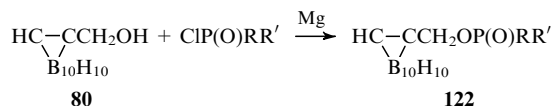
Взаимодействие PCl₅ с диолом **81** приводит к смеси циклического хлорфосфита **118** и 3,4-(1,2-*o*-карборано)оксолана **119** (выход 22 и 24% соответственно).⁶⁶



Исходя из диола **81** могут быть синтезированы также циклические эфиры карборансодержащих кислот пятивалентного фосфора. Так, реакцией Тодда–Аттертона из фосфита **83** получен карборансодержащий амидофосфат **120**. Присоединением того же фосфита к 1-гептену синтезирован циклический гептилфосфонат **121**.⁴⁸

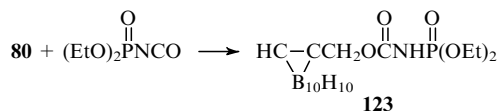


Описаны также *o*-карборанилметилловые эфиры фосфорной кислоты **122**, получающиеся при взаимодействии гидросиметил-*o*-карборана **80** с POCl₃ или монохлорфосфатами в присутствии Mg в качестве катализатора.⁶⁷

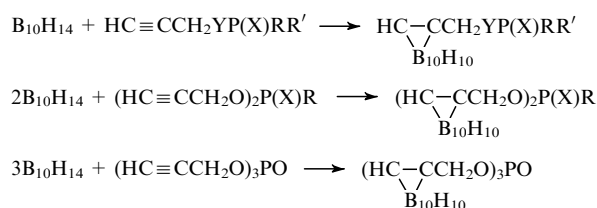


R, R' = Cl, OPh, OCH₂CF₃.

Реакция гидроксиметил-*o*-карборана (**80**) с диэтоксифосфорилизоцианатом приводит к карбамату **123**.⁶⁸

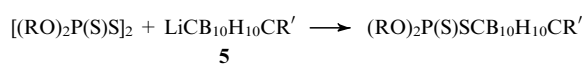


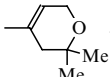
Серия *o*-карборанилметилловых эфиров кислот пятивалентного фосфора синтезирована действием декаборана в присутствии диметиланилина на пропаргильные и тиопраргильные эфиры кислот фосфора. Выходы продуктов реакций колеблются от 50 до 77%.^{69, 70}



X, Y = O, S; R, R' = Me, OEt, Ph.

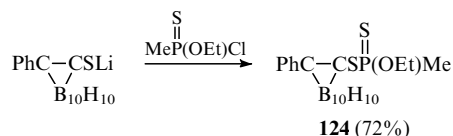
Для получения *S*-карбораниловых эфиров дитиокислот пятивалентного фосфора, в которых атом серы непосредственно связан с атомом углерода карборанильного ядра, было разработано несколько способов. Один из них заключается во взаимодействии литийкарборанов **5** с бис(диалкокситиофосфорил)дисульфидами в бензоле или смеси эфир-бензол.⁷¹



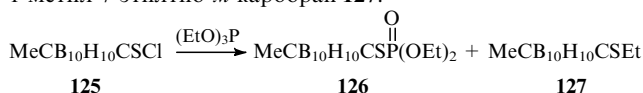
R = Me, Et, Prⁱ; R' = *o*-H, *m*-H, *o*-Me, *o*-Ph, , .

Неожиданным оказалось образование 1,7-бис(тиофосфорили)-*m*-карборанов при взаимодействии эквимольных количеств бис(диалкокситиофосфорил)дисульфидов и литий-*m*-карборана в эфирно-бензольном растворе. Проведение аналогичных превращений в бензоле сопровождалось образованием только монозамещенных *m*-карборанилдитиофосфатов.

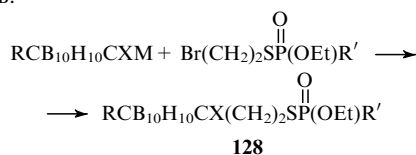
Описано получение *O*-этил-*S*-(2-фенил-*o*-карборанил)метилдитиофосфоната (**124**) взаимодействием 2-фенил-*o*-карборантиолята лития с *O*-этилметилхлортиофосфонатом.⁷¹



Для синтеза тиоэфиров фосфорной кислоты, содержащих 7-метил-*m*-карборанильный заместитель, было использовано взаимодействие 7-метил-*m*-карборанилсульфенилхлорида **125** с триэтилфосфитом, в результате чего получен *O,O*-диэтил-*S*-(7-метил-*m*-карборанил)тиофосфат **126**. В качестве побочного продукта при этом выделен 1-метил-7-этилтио-*m*-карборан **127**.⁷²

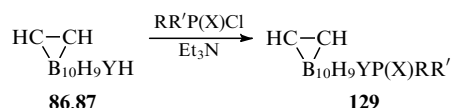


Серия *S*-β-карборанилтио(селено)этиловых эфиров тиокислот пятивалентного фосфора **128** была получена реакцией *O*-этил-*S*-β-бромэтилметилтиофосфоната и *O,O*-диэтил-*S*-β-бромэтилтиофосфата с литиевыми или аммониевыми производными карборанилтиолов или -селенолов.^{54, 71, 73}



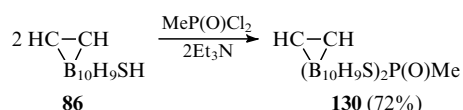
R = *m*-H, *o*-H, *o*-Me, *o*-Ph; R' = Me, OEt; X = S, Se; M = Li, Et₃NH.

В ряду карборансодержащих кислот пятивалентного фосфора синтезированы и изучены также некоторые *B*-замещенные тио- и селеноэфиры. Соединения такого типа были получены на основе *o*-карборан-9-илтиола **86** или -селенола **87**. Для этого использовались обычные реакции, характерные для производных кислот фосфора. Так, действием хлорангидридов кислот пятивалентного фосфора на тиол **86** или селенол **87** в присутствии Et₃N были синтезированы тио- или селеноэфиры, содержащие одну (**129**) или две (**130**) карборанильных группы.^{54, 73}



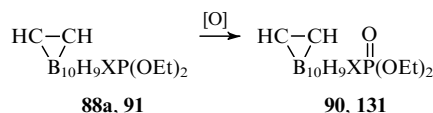
Y = S (**86**), Se (**87**).

R	R'	X	Y	Выход 129 , %
Me	OEt	O	S	69
Me	OC ₆ H ₄ NO ₂ -4	O	S	74
Ph	Ph	S	S	67
Me	OEt	O	Se	40
Me	OEt	S	Se	71



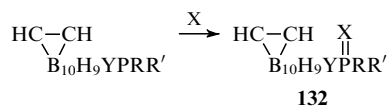
Другие пути синтеза *B*-замещенных производных карборансодержащих кислот пятивалентного фосфора основаны на реакциях *o*-карборан-9-илтиофосфитов или селенофосфитов (см. раздел II).

O,O-Диэтил-*S*-(*o*-карборан-9-ил)тиофосфит (**88a**) легко окисляется уже при хроматографировании на силикагеле, образуя тиофосфат **91** с выходом 70%.⁵² Попытка окисления кислородом воздуха аналогичного селенофосфита привела лишь к продуктам его разрушения, однако при использовании в качестве окислителя фурфуrolа соответствующий селенофосфат **131** был получен с выходом 50%.⁵⁴



X = S (**88a**, **91**), Se (**90**, **131**).

B-Замещенные *o*-карборансодержащие тио- и селеноэфиры кислот пятивалентного фосфора **132** могут быть получены также присоединением серы или селена к соответствующим тио- или селенопроизводным кислот трехвалентного фосфора типа **88**, **90** с выходами 60–80%.^{51–54}



Y = S (**88**), Se (**90**).

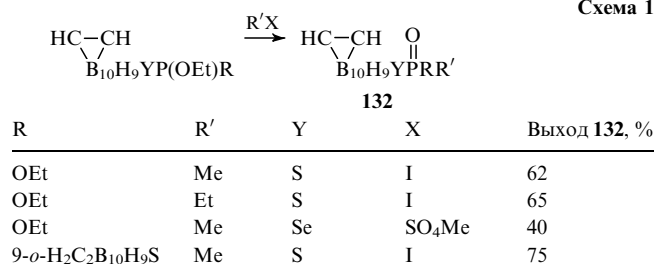
R	R'	X	Y	Выход 132 , %
Ph	Ph	S	S	60
Ph	Ph	Se	S	79
OEt	OEt	O	S	70
OEt	OEt	S	S	82
OEt	OEt	Se	S	62
OEt	OEt	S	Se	76
OBu	OBu	S	Se	70
OEt	OEt	Se	Se	69
OBu	OBu	Se	Se	68
OEt	9- <i>o</i> -H ₂ C ₂ B ₁₀ H ₉ S	S	Se	93

Условия реакции зависят от характера заместителей у атома фосфора. При наличии двух этоксигрупп присоединение серы или селена протекает при комнатной температуре в течение 36–40 часов. Для соединений, имеющих у атома фосфора две фенильные или две *o*-карборанильные группы, реакция протекает лишь при нагревании в бензоле. В случае *O*-этил-*S,S*-бис(*o*-карборан-9-ил)дитиофосфита (**89**) присоединение селена приводит к сложноразделяемой смеси продуктов.^{51, 55}

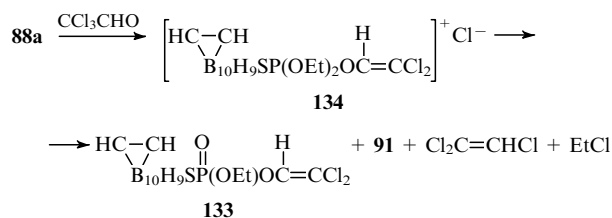
Ряд *B*-замещенных тиоэфиров кислот пятивалентного фосфора **132** синтезирован реакцией Арбузова из соответствующих *S*-(*o*-карборан-9-ил)тиофосфитов при действии на них MeI или EtI.^{51, 52} Реакции проходят исключительно по атому фосфора. Продуктов реакции по сере обнаружено не было. В случае Se-(*o*-карборан-9-ил)селенофосфитов при взаимодействии с MeI продуктов реакции Арбузова выделено не было.⁵⁴ Наблюдалось лишь образование неидентифицированных продуктов, содержащих фосфор, а также бис(*o*-карборан-9-ил)диселенида. При использовании в качестве алкилирующего агента Me₂SO₄ в реакции с *O,O*-диэтил-Se-(*o*-карборан-9-ил)селенофосфитом (**90**) продукт реакции Арбузова был получен с выходом 45% (см. схему 1).⁵⁴

Были сделаны попытки осуществить для *S*-*o*-карборан-9-иловых эфиров кислот трехвалентного фосфора реакцию Перкова.^{51–53, 55} Найдено, что *O*-этил-*S,S*-бис(*o*-карборан-9-ил)дитиофосфит **89** и *S*-(*o*-карборан-9-ил)дифенилтиофосфинит **88b** в реакцию с хлоралем не вступают, в то

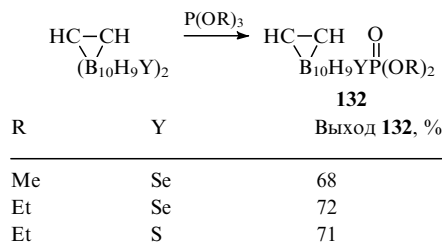
Схема 1



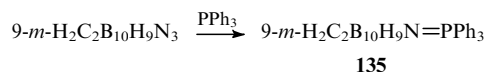
время как *O,O*-диэтил-*S*-(*o*-карборан-9-ил)тиофосфит **88a** с хлоралем реагирует по Перкову, образуя *O*-этил-*O*-(2,2-дихлорвинил)-*S*-(*o*-карборан-9-ил)тиофосфат **133** с выходом 65%.^{52, 55} Из реакционной смеси был выделен также *O,O*-диэтил-*S*-(*o*-карборан-9-ил)тиофосфат **91**. Методом ГЖХ было обнаружено, что в реакционной смеси присутствуют трихлорэтилен и EtCl. Это позволило сделать предположение об образовании в ходе реакции промежуточного квазифосфониевого соединения **134**.^{52, 55}



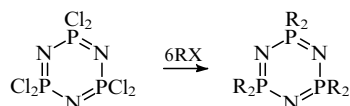
Удобным способом получения *B*-замещенных карборановых эфиров тио- и селенофосфорных кислот типа **132** является реакция бис(*o*-карборан-9-ил)диселенида или бис(*m*-карборан-9-ил)дисульфида с триметил- или триэтилфосфитами.^{74, 75}



В серии *B*-замещенных фосфорсодержащих карборанов следует отметить также синтез карборансодержащего фосфинимина **135**, осуществленный взаимодействием *m*-карборан-9-илазида с PPh₃.⁷⁶

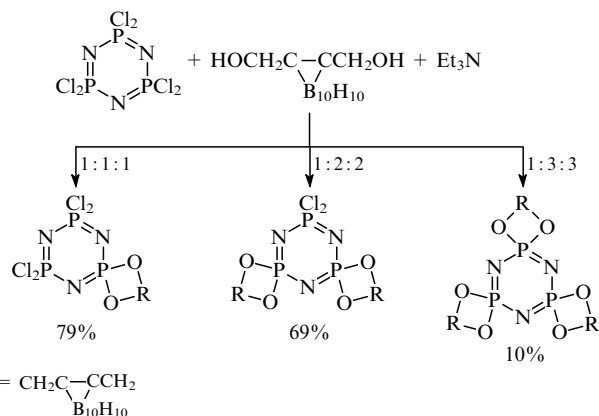


В ряду *C*-замещенных фосфорсодержащих карборанов были получены карборансодержащие фосфазены и полифосфазены.^{77–82} Описано взаимодействие гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) с монолитий-*m*-карбораном, а также с *m*-карборантиолом в присутствии Et₃N.⁷⁷

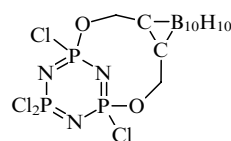


R = CB₁₀H₁₀CH, X = Li; R = SCB₁₀H₁₀CH, X = H.

При введении в реакцию с ГХФ 1,2-бис(гидроксиметил)-*o*-карборана **81** в присутствии Et₃N были выделены спиросоединения, причем степень замещения атома хлора зависела от соотношения реагентов.⁸¹



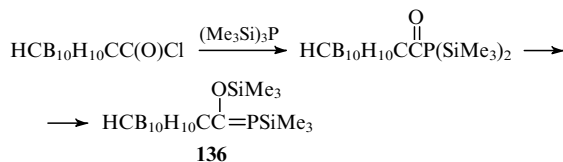
Наблюдалось также образование *анса-о*-карбораниленциклотрифосфазена.⁸²



Опубликованы данные о получении карборансодержащих полифосфазенов замещением атомов хлора в полихлорфосфазенах (ПХФ) на карборансодержащие группы действием литиевых производных *o*- и *m*-карборана, а также *m*-карборантиола.^{77, 79} При использовании в этой реакции *m*-карборантиола, *o*-карборанилметилата лития или *o*-карборанилметилфенолята лития в соотношении 2 или 2,5 моля к 1 моль ПХФ получены продукты, в которых замещено до 50% хлора.⁷⁷

Имеются патентные данные о получении полимерных карборансодержащих фосфазенов полимеризацией карборанилпентагалогендициклофосфазена.⁸⁰

Кроме всех перечисленных выше карборансодержащих фосфорорганических соединений описано первое и пока единственное производное двухкоординационного фосфора **136**, синтезированное действием трис(триметилсилил)фосфина на хлорангидрид *m*-карборанкарбоновой кислоты.⁸³



IV. Области возможного практического применения карборансодержащих фосфорорганических соединений

Высокая стоимость карборанов серьезно ограничивает возможность их практического применения. Это в полной мере относится и к карборансодержащим фосфорорганическим соединениям. Тем не менее имеется ряд патентов на практическое использование этих веществ. В первую очередь это касается карборансодержащих фосфазенов и полифосфазенов, которые предлагаются для использования в качестве термо- и огнестойких изоляционных материалов, а также добавок к полимерным материалам и бумаге, снижающих их горючесть.^{26, 29, 79, 80}

Имеются сообщения о возможности использования карборансодержащих фосфорорганических соединений в качестве биологически активных веществ. Здесь, в первую очередь, следует отметить перспективность их применения в качестве препаратов для нейтронозахватывающей терапии рака.^{84–86}

Приведены данные по изучению пестицидной, гаметоцидной и бактерицидной активности указанных выше веществ.^{50, 55, 87–89}

Была исследована антихолинэстеразная активность различных эфиров, тиоэфиров и селеноэфиров кислот фосфора. В случае соединений, у которых карборанильная группа непосредственно связана с атомом фосфора, наблюдалась слабая антихолинэстеразная активность, значительно уступающая таковой для аналогичных соединений кислот фосфора, не содержащих карборанильной группы.^{50, 87}

Для соединений, в которых карборанильная группа находится в тиоэфирном радикале тиокислот пентавалентного фосфора, отмечена антихолинэстеразная активность более высокая, чем у аналогичных тиоэфиров, не содержащих карборанильной группы.^{55, 88}

Пестицидные свойства были определены главным образом для 2,2-дихлорвиниловых эфиров карборанилфосфоновых кислот. Отмечена слабая инсектоакарицидная и незначительная гербицидная и фунгицидная активность изученных веществ.⁵⁰ Для них обнаружена также высокая гаметоцидная активность. Была показана перспективность их использования для производства гибридных семян пшеницы.⁵⁰

Для ряда *o*-карборан-9-иловых эфиров тиокислот фосфора найдена бактерицидная активность.⁸⁹

V. Заключение

В приведенном выше материале наибольший интерес представляют свойства карборансодержащих фосфорорганических соединений и сравнение их со свойствами аналогичных соединений, не содержащих карборанильной группы.

Как известно, *клозо*-дикарбадодекабораны являются электронодефицитными системами по отношению к заместителям, находящимся у атома углерода, причем, наибольший электроноакцепторный эффект наблюдается у орто-, а наименьший у пара-изомера. Значительное влияние на реакционную способность этих веществ могут оказывать и стерические факторы, связанные со значительным объемом карборанильных групп.

Наиболее выражены влияния перечисленных выше факторов в реакциях карборансодержащих соединений, у которых карборанильная группа связана непосредственно с атомом трехвалентного фосфора. Нуклеофильность атома фосфора этих веществ значительно понижена, в результате чего реакции окисления, присоединения серы, азидов, а также реакции Арбузова, Перкова и др. протекают в более жестких условиях, чем для обычных соединений с трехвалентным атомом фосфора. Нельзя не учитывать при этом и влияния стерических факторов, но выделить их на фоне электронных влияний часто довольно трудно. В некоторых случаях карборанильная группа, находящаяся у атома фосфора, может играть роль псевдогалогена в реакциях с нуклеофильными реагентами, что выражается в расщеплении связи фосфор — карборановый углерод.

B-Замещенные карборансодержащие фосфорорганические соединения, у которых атом фосфора связан с карборанильной группой через атом серы или селена, более реакционноспособны, чем аналогичные *C*-замещенные. Это связано, по-видимому, с электронодонорным эффектом карборанилтио- или -селено групп, в результате чего нуклеофильность атома фосфора повышается. Стерические влияния при этом проявляются в меньшей степени по сравнению с *C*-замещенными соединениями.

Литература

1. Р.Граймс. *Карбораны*. Мир, Москва, 1974
2. V.I.Bregadze. *Chem. Rev.*, **92**, 209 (1992)
3. R.P.Alexander, H.Schroeder. *Inorg. Chem.*, **2**, 1107 (1963)

4. H.D.Smith, T.A.Knowles, H.Schroeder. *Inorg. Chem.*, **4**, 107 (1965)
5. F.Rohrscheid, R.H.Holm. *J. Organomet. Chem.*, **4**, 335 (1965)
6. Л.И.Захаркин, М.Г.Мейрамов, В.А.Антонович, А.В.Казанцев, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков. *Журн. общ. химии*, **53**, 90 (1983)
7. А.В.Казанцев, М.Н.Жубекова, Л.И.Захаркин. *Журн. общ. химии*, **41**, 2027 (1971)
8. Н.Г.Фурманова, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков, В.И.Брегадзе, Н.Н.Годовиков, А.Н.Дегтярев, М.И.Кабачник. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2346 (1979)
9. Л.И.Захаркин, Н.Ф.Шемякин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2350 (1977)
10. А.И.Яновский, Н.Г.Фурманова, Ю.Т.Стручков, И.Ф.Шемякин, Л.И.Захаркин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1523 (1979)
11. Л.И.Захаркин, М.Н.Жубекова, А.В.Казанцев. *Журн. общ. химии*, **42**, 1024 (1972)
12. Л.И.Захаркин, А.В.Казанцев, М.Г.Мейрамов. *Журн. общ. химии*, **54**, 1536 (1984)
13. Л.И.Захаркин, В.Н.Калинин, Л.С.Подвисоцкая. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 679 (1968)
14. Л.И.Захаркин, К.М.Узыкбаев, А.В.Казанцев, Е.К.Гафуров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2134 (1985)
15. F.Teixidor, C.Vinas, M.M.Abad, R.Nunez, R.Kiverkaes, R.Sillanpaa. *J. Organomet. Chem.*, **503**, 193 (1995)
16. Л.И.Захаркин, Г.Г.Жигарева. *Журн. общ. химии*, **37**, 1791 (1967)
17. D.H.Smith. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1817 (1965)
18. Л.И.Захаркин, Г.Г.Жигарева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 932 (1965)
19. Л.И.Захаркин, А.В.Казанцев, М.Г.Мейрамов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1641 (1984)
20. E.L.Hoel, H.F.Hawthorne. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6388 (1975)
21. В.Н.Калинин, А.В.Усатов, Л.И.Захаркин. *Журн. общ. химии*, **53**, 945 (1983)
22. В.Н.Калинин, А.В.Усатов, В.А.Антонович, Л.И.Захаркин. *Журн. общ. химии*, **58**, 1815 (1988)
23. А.Д.Рябов, А.В.Усатов, В.Н.Калинин, Л.И.Захаркин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1212 (1986)
24. V.N.Kalinin, A.V.Usatov, L.I.Zakharkin. *J. Organomet. Chem.*, **254**, 127 (1983)
25. В.Н.Калинин, А.В.Усатов, Л.И.Захаркин. *Журн. общ. химии*, **57**, 2508 (1987)
26. Пат. 3373193 США; *РЖХим.*, 12 H263П (1975)
27. S.E.Johnson, C.B.Knobler. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elm.*, **115**, 227 (1996)
28. L.I.Zakharkin, V.I.Bregadze, Yu.I.Okhlobystin. *J. Organomet. Chem.*, **4**, 211 (1965)
29. Пат. 3637836 США; *РЖХим.*, 23 H83П (1972)
30. R.P.Alexander, H.A.Schroeder. *Angew. Chem.*, **76**, 2781 (1964)
31. R.P.Alexander, H.A.Schroeder. *Inorg. Chem.*, **5**, 493 (1966)
32. Л.И.Захаркин, А.В.Казанцев, М.Н.Жубекова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2056 (1969)
33. Л.И.Захаркин, М.Н.Жубекова, А.В.Казанцев. *Журн. общ. химии*, **41**, 588 (1971)
34. А.В.Казанцев, М.Н.Жубекова, Л.И.Захаркин. *Журн. общ. химии*, **42**, 1570 (1972)
35. W.E.Hill, M.Salva-Trivinol. *Inorg. Chem.*, **17**, 2495 (1978)
36. W.E.Hill, M.Salva-Trivinol. *Inorg. Chem.*, **18**, 361 (1979)
37. C.B.Colburn, W.E.Hill, M.Salva-Trivinol, R.D.Verma. *J. Fluor. Chem.*, **21**, 22 (1982)
38. C.B.Colburn, W.E.Hill, M.Salva-Trivinol, R.D.Verma. *J. Fluor. Chem.*, **23**, 261 (1983)
39. W.E.Hill, B.G.Rackley, M.Salva-Trivinol. *Inorg. Chim. Acta*, **75**, 51 (1983)
40. Н.Н.Годовиков, А.Н.Дегтярев, В.И.Брегадзе, М.И.Кабачник. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 682 (1977)
41. А.Н.Дегтярев, Н.Н.Годовиков, В.И.Брегадзе, М.И.Кабачник. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2369 (1973)
42. А.Н.Дегтярев, Н.Н.Годовиков, В.И.Брегадзе, М.И.Кабачник. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2568 (1975)
43. А.Н.Дегтярев, Н.Н.Годовиков, В.И.Брегадзе, Е.И.Матросов, Т.М.Шербина, М.И.Кабачник. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2099 (1978)
44. Л.И.Захаркин, Л.В.Гребенников, А.В.Казанцев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2077 (1967)

45. Л.И.Захаркин, В.И.Станко, В.А.Братцев, Ю.А.Гаревский, А.И.Климова, О.Ю.Охлобыстин, А.А.Пономаренко. *Докл. АН СССР*, **155**, 1119 (1964)
46. А.В.Казанцев, М.Г.Мейрамов, Л.И.Захаркин. *Журн. общ. химии*, **54**, 2002 (1984)
47. Л.И.Захаркин, М.Г.Мейрамов, К.М.Узыкбаев, Н.Ф.Шемакин. *Журн. общ. химии*, **61**, 1349 (1991)
48. Э.Е.Нифантьев, Т.Ю.Прокофьева, Р.К.Магдеева, Л.С.Склярский, К.Д.Галстян. *Журн. общ. химии*, **52**, 217 (1982)
49. H.D.Smith, C.O.Genland, S.Pepetti. *Inorg. Chem.*, **5**, 1013 (1966)
50. А.Н.Дегтярев. Дис. канд. хим. наук. ИНЭОС АН СССР, Москва, 1978
51. В.П.Балема, Е.Г.Рыс, Н.Н.Годовиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 459 (1992)
52. В.П.Балема, Е.Г.Рыс, Н.Н.Годовиков, М.И.Кабачник. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2857 (1990)
53. В.П.Балема, Е.Г.Рыс, Н.Н.Годовиков, А.В.Поляков, Ю.Т.Стручков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 180 (1992)
54. Е.Г.Рыс, В.П.Балема, Н.Н.Годовиков, М.И.Кабачник. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1653 (1990)
55. В.П.Балема. Дис. канд. хим. наук. ИНЭОС АН СССР, Москва, 1990
56. А.Н.Дегтярев, Н.Н.Годовиков, В.И.Брегадзе, М.И.Кабачник. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1442 (1978)
57. В.И.Брегадзе, В.Ц.Кампель, Е.И.Матросов, В.В.Антонович, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков, Н.Н.Годовиков, М.И.Кабачник. *Докл. АН СССР*, **285**, 1127 (1985)
58. В.Ц.Кампель, В.И.Брегадзе, Л.В.Эрмансон, В.А.Антонович, Е.И.Матросов, Н.Н.Годовиков, М.И.Кабачник. *Металлоорг. химия*, **5**, 1024 (1992)
59. Б.Л.Туманский, В.Ц.Кампель, В.И.Брегадзе, Н.Н.Бубнов, С.П.Солодовников, А.И.Прокофьев, Э.С.Козлов, Н.Н.Годовиков, М.И.Кабачник. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 458 (1986)
60. А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков, В.Ц.Кампель, В.И.Брегадзе, Н.Н.Годовиков, М.И.Кабачник. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2299 (1986)
61. В.Ц.Кампель, Л.В.Эрмансон, В.И.Брегадзе, В.А.Антонович, Е.И.Матросов, Н.Н.Годовиков. *Металлоорг. химия*, **6**, 82 (1993)
62. А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков, В.Ц.Кампель, Л.В.Эрмансон, Н.Н.Годовиков, В.И.Брегадзе. *Металлоорг. химия*, **6**, 88 (1993)
63. В.В.Грушин, Т.П.Толстая, И.Н.Лисичкина, Ю.К.Гришин, Т.М.Щербина, В.Ц.Кампель, В.И.Брегадзе, Н.Н.Годовиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 472 (1983)
64. А.с. 394379 СССР; *Бюл. изобрет.*, (34), 82 (1973)
65. Л.И.Захаркин, А.И.Ковредов, А.В.Казанцев, М.Г.Мейрамов. *Журн. общ. химии*, **51**, 357 (1981)
66. А.В.Казанцев, М.Г.Мейрамов, А.И.Ковредов, Л.И.Захаркин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1603 (1982)
67. М.И.Кабачник, Л.С.Захаров, Е.Л.Гедфтер, Г.Н.Молчанова, П.В.Петровский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1933 (1990)
68. В.А.Колесова, Н.А.Тагирова, Ю.А.Стрепихеев, В.Н.Калинин, Л.И.Вирин, И.Ю.Попова. *Журн. общ. химии*, **53**, 239 (1983)
69. Е.Г.Рыс, Н.Н.Годовиков, М.И.Кабачник. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2640 (1983)
70. М.И.Кабачник, Н.Н.Годовиков, Е.Г.Рыс. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1455 (1980)
71. В.П.Балема, Е.Г.Рыс, Н.Н.Годовиков, М.И.Кабачник. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 194 (1989)
72. Л.И.Захаркин, Г.Г.Жигарева. *Журн. общ. химии*, **45**, 789 (1975)
73. Е.Г.Рыс, Н.Н.Годовиков, М.И.Кабачник. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 719 (1986)
74. Е.Г.Рыс, В.П.Балема, Н.Н.Годовиков, М.И.Кабачник. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2187 (1988)
75. Л.И.Захаркин, И.В.Писарева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 396 (1984)
76. В.В.Грушин, Т.П.Толстая, И.Н.Лисичкина. *Докл. АН СССР*, **264**, 868 (1982)
77. В.В.Коршак, А.И.Соломатина, Н.И.Бекасова, М.А.Андреева, Е.Г.Бульчева, С.В.Виноградова, В.Н.Калинин, Л.И.Захаркин. *Высокомолекулярные соединения*, **22**, 1988 (1980)
78. А.с. 497300 СССР; *Бюл. изобрет.*, (48), 77 (1975)
79. Пат. 4276403 США; *РЖХим.*, 5 C524П (1982)
80. Пат. 4288585 США; *РЖХим.*, 11 C434П (1982)
81. В.В.Коршак, Н.И.Бекасова, М.П.Пригожина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2128 (1986)
82. М.П.Пригожина, П.В.Петровский, Н.Г.Комарова, А.Л.Русанов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 177 (1992)
83. Л.И.Марковский, В.Д.Романенко, А.В.Рубан, Т.В.Сарина, В.А.Ольшевская, Л.И.Захаркин. *Журн. общ. химии*, **60**, 694 (1990)
84. Пат. 4399817 США; *РЖХим.*, 8 O27П (1984)
85. D.E.C.Corbidge. *Phosphorus. On Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology*. Elsevier, New York, 1980
86. P.Lemmen, B.Werner. *Chem. Phys. Lipids*, **62**, 185 (1992)
87. Л.М.Захарова, А.Н.Дегтярев, Р.С.Агабекян, В.И.Брегадзе, Н.Н.Годовиков, М.И.Кабачник. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2178 (1978)
88. В.П.Балема, Е.Г.Рыс, Е.Е.Сочилина, О.В.Ягодина, С.Н.Моралев, Ю.Г.Жуковский, Н.Н.Годовиков, М.И.Кабачник. *Биоорг. химия*, **19**, 1077 (1993)
89. Н.Н.Годовиков, В.Е.Лиманов, В.П.Балема, Л.И.Арефьева, Е.Г.Рыс. В кн. *Тез. докл. Всесоюз. семинара «Химия физиологически активных соединений»*. Черноголовка, 1989. С. 71

CARBORANE-CONTAINING ORGANOPHOSPHORUS COMPOUNDS. METHODS OF SYNTHESIS AND PROPERTIES

N.N.Godovikov, V.P.Balema, E.G.Rys

A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
28, Ul. Vavilova, 117813 Moscow, Russian Federation. Fax +7(095)135-5085

The results of synthesis and chemical properties of carborane-containing organophosphorus compounds have been surveyed. Comparison with usual organophosphorus compounds has been made.

Bibliography — 89 references.

Received 30th October 1996