

УДК 547.241

ВОПРОСЫ СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЭФИРОВ ТИОКИСЛОТ ТРЕХКООРДИНИРОВАННОГО ФОСФОРА

Е. А. Красильникова

Рассмотрены особенности строения и химического поведения эфиров тиокислот трехкоординированного фосфора вида $R_nP(SR')_{3-n}$ ($n=0, 1, 2$). Обсуждены особенности реакций этих соединений с электрофильными реагентами, отличающимися друг от друга как количеством, так и природой электрофильных центров.

Установлено, что своеобразие реакций эфиров тиокислот $R_nP(SR')_{3-n}$ с электрофильными реагентами обусловлено, в первую очередь, наличием двух конкурирующих нуклеофильных центров, амбидентностью группировки фосфор (III) — сера (II) и высокой реакционной способностью двухкоординированной серы (тионной и тиольной) в эфирах трех- и четырехкоординированного фосфора.

Библиография — 170 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1638
II. Об электронных эффектах в эфирах тиокислот трехкоординированного фосфора	1641
III. Двойственная реакционная способность (амбидентность) эфиров тиокислот R^{III} в реакциях с галогенными алкилами	1645
IV. Реакции с галогенкарбонильными реагентами	1650

1. ВВЕДЕНИЕ

Химия производных трехкоординированного фосфора представляется в настоящее время хорошо изученной областью. Особенности строения, а также закономерности химического поведения этих соединений достаточно широко обсуждены в ряде обзорных статей¹⁻⁴ и опубликованных в последние годы монографиях⁵⁻⁸.

Строение и реакционная способность соединений трехкоординированного фосфора со связью $P-S$ в указанных работах либо не обсуждаются вовсе⁵, либо рассматриваются лишь частично^{4, 7, 8}. Однако эфиры тиокислот фосфора представляют собой соединения с весьма своеобразными свойствами, сильно отличающимися их от хорошо изученных кислородных аналогов. Незначительное количество работ и их противоречивость до последнего времени не позволяли рассмотреть реакционную способность этих соединений с единой точки зрения. Лишь появившиеся в последние годы серии работ по исследованию взаимодействия указанных эфиров с рядом электрофильных реагентов дали возможность отметить некоторые общие закономерности, управляющие этими процессами.

Эфиры тиокислот трехкоординированного фосфора обладают двумя нуклеофильными реакционными центрами — атомами фосфора и серы.

Главной особенностью связи фосфор — сера является то, что оба атома являются элементами III периода и имеют электронные оболочки близкого строения. Отсюда следует, что можно ожидать значительной конкуренции обоих атомов во внутримолекулярном донорно-акцепторном взаимодействии, а также в реакциях с электрофильными и нуклеофильными реагентами.

В литературе не утихает дискуссия, касающаяся структуры связи и внутримолекулярных донорно-акцепторных взаимодействий в ряду соединений элементов III периода (Si, P, S, Cl), и прежде всего способности неподеленных пар атомов фосфора (III) и серы (II) к p , π - и p , d -взаимодействию. В одних работах^{6, 9-24} сделаны попытки не только обнаружить $+M$ -эффект P^{III} , но и в ряде случаев дать ему количественную оценку; в других^{3, 7, 25} приводятся данные, которые авторы трактуют как свидетельство в пользу отсутствия такого рода эффекта. В случае S^{II} полагают, что p, π -эффект незначителен^{16, 26-28}, однако больше такового у фосфора³.

Обсуждению подвергается также вопрос о том, насколько правомерно использовать представления об участии d -орбиталей в образовании химических связей как σ -, так и π -типов. Ряд авторов^{26, 29-35} считает, что даже для P^{III} и S^{II} нельзя полностью исключить возможность участия $3d$ -орбиталей в гибридизации. Участием d -орбиталей в π -связывании объясняют ряд особенностей соединений элементов III периода по сравнению с аналогичными соединениями элементов II периода^{3, 36-43}. С точки зрения других авторов⁴⁴⁻⁴⁶ роль d -орбиталей не может быть существенной из-за высокой энергии этих орбиталей. В последнее время имеются попытки объяснить своеобразие соединений элементов III периода без учета главной особенности строения электронных оболочек их атомов — наличия в валентном слое вакантных d -орбиталей⁴⁷⁻⁵¹. Высказано мнение⁵¹, что d -орбитальная концепция не может быть корректно использована при описании особенностей строения соединений элементов III периода.

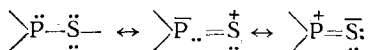
В рамках метода МО при описании образования связей в молекулах как трех-, так и четырех-, пяти- или шестикординированного фосфора, введение представлений об участии d -орбиталей, вообще говоря, не обязательно. В методе валентных схем, сохранившем классическую структурную формулу с ее двухцентровой, двухэлектронной связью, d -орбитали привлекаются как для описания связей, так и в теории электронных смещений (p, d - и π, d -эффекты). При обсуждении акцепторных свойств фосфора сделана попытка заменить d -орбитальную концепцию ($-M$ -эффект атома фосфора) представлением об отрицательном гиперконъюгационном эффекте⁵¹. Однако в рамках качественных представлений об электронных смещениях в органических молекулах такая подмена одного эффекта другим вряд ли в настоящее время существенно меняет дело.

Особый интерес для обсуждаемой проблемы представляют данные о внутримолекулярных донорно-акцепторных эффектах в соединениях, содержащих связи $P-P$ и $S-S$. УФ-спектры циклополифосфинов трактуют⁵²⁻⁵⁷ в пользу $+M$ -эффекта, что обосновано и квантовомеханическими расчетами⁵⁴. Аналогично в дифосфинах, также на основании УФ-спектров, предполагается возможность двойных p, d -эффектов⁵⁸, за счет которых оба атома фосфора одновременно являются донорами и акцепторами неподеленных электронных пар, что находит отражение в химических свойствах дифосфинов⁵⁹. Подобные эффекты предполагаются в природной сере, в $HSSH$, в диалкилдисульфидах²⁶, что подтверждается и аномально высокой энергией диссоциации связи $S-S$ ^{26, 60}.

Аналогично фрагмент $\text{>P}-\ddot{\text{S}}$ — представляет собой амбидентную систему, в которой теоретически можно представить два вида мезомерных смещений, первый из которых описывает $+M$ -эффект, а второй $-M$ -эффект атома фосфора:



В терминах теории резонанса амбидентная система представляет собой резонансный гибрид трех структур:



Была произведена качественная оценка донорно-акцепторных взаимодействий в связи фосфор — сера⁶¹, которые очевидно в первую очередь определяются энергией верхней занятой орбитали (ВЗО) и нижней вакантной орбитали (НВО) обоих атомов. Из сравнения данных⁶² о потенциалах ионизации, значениях электронного сродства и электроотрицательности атомов Р и S (табл. 1) следует, что атом серы обладает более ярко выраженными электроноакцепторными свойствами ($-I$ и $-M$ -эффекты), чем атом фосфора.

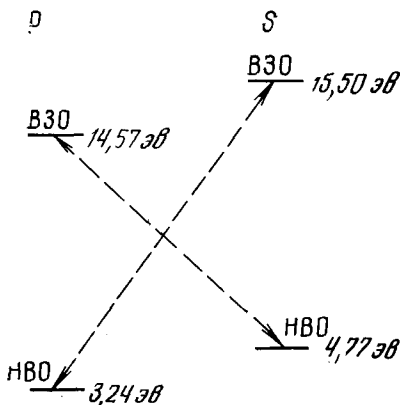


Рис. 1. Относительное расположение ВЗО и НВО атомов фосфора и серы *

Действительно, разность значений энергий ВЗО фосфора и НВО серы (9,8 эВ), меньше разности энергий ВЗО серы и НВО фосфора (12,26 эВ) (рис. 1) *. Следовательно, энергетически более вероятными являются электронные смещения в сторону атома серы. Однако нельзя полностью исключить и обратное взаимодействие⁶³. Это тем более вероятно, что отрицательные индукционный и

мезомерный эффекты серы вызывают образование значительного положительного заряда на фосфоре, который может быть частично компен-

ТАБЛИЦА 1

Потенциалы ионизации (I), валентное электронное сродство (A) и орбитальные электроотрицательности (ОЭО) атомов (для sp^3 -гибридного состояния)⁶²

Тип гибридизации	Элемент	I , эВ	A , эВ	ОЭО
sp^3	фосфор	14,57	3,24	2,79
sp^3	сера	15,50	4,77	3,21

сирован обратным π -связыванием. Вследствие близости энергетических состояний атомов фосфора и серы следует ожидать достаточно высокой степени делокализации электронных облаков в такой системе.

* Пунктирные линии на рис. 1 означают, что речь идет лишь о вероятных электронных смещениях, а не о переходе электрона с одного энергетического уровня на другой.

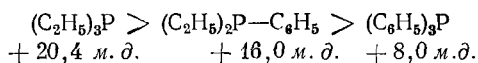
II. ОБ ЭЛЕКТРОННЫХ ЭФФЕКТАХ В ЭФИРАХ ТИОКИСЛОТ ТРЕХКООДИНИРОВАННОГО ФОСФОРА

По-видимому, вопрос об электронных смещениях в соединениях $R_nP(SR')_{3-n}$ является частью более общей проблемы, уже обсуждавшейся в обзоре³ и ряде работ, например^{15, 64}, и касающейся природы взаимодействия атома трехкоординированного фосфора с заместителями, имеющими π -электронную систему. К ним относятся, например, фенильный, винильный, этинильный радикалы, карбонильная группа, и, очевидно, группировки, содержащие атом двухкоординированной серы. Можно полагать, что атом фосфора в таких системах способен проявлять донорные или акцепторные свойства. В вопросе о том, какой из этих эффектов присущ трехкоординированному атому фосфора в статической (нереагирующей) молекуле, до сих пор нет единого мнения^{15, 64, 65}.

Данные по дипольным моментам, по-видимому, не дают возможности в настоящее время сделать какие-нибудь определенные выводы о направлении электронных смещений. Противоречивость литературных данных⁶⁶⁻⁷⁵ не покажется удивительной, поскольку дипольный момент молекулы является функцией нескольких одновременно действующих факторов и учесть их совместное влияние чрезвычайно трудно^{76, 77}. В молекулах, содержащих атомы с неподеленными электронными парами, дипольный момент зависит не только от размеров, электроотрицательности атомов, валентных углов, но главным образом от характера гибридизации орбитали неподеленной пары. Некоторые авторы^{69, 72} в своих расчетах принимали дипольный момент неподеленной пары равным моменту связи $P-C$, что вряд ли можно считать правильным⁷⁷. Для ряда соединений P^{III} был рассчитан⁷³⁻⁷⁵ дипольный момент неподеленной пары с учетом типа гибридизации. Однако необходимо отметить, что для оценки характера гибридизации орбитали неподеленной пары авторы использовали метод расчета⁷⁸, который был подвергнут критике в работе³¹. Исследование УФ-спектров также не позволяет однозначно ответить на вопрос о природе сопряжения в ароматических фосфинах^{3, 6, 7, 58, 79-84}. Электронные эффекты в молекулах трехкоординированного фосфора обсуждаются также в рамках метода ЯМР¹H и ³¹P^{35, 72, 85-91}.

Авторы работ⁸⁷⁻⁹¹ предприняли попытки связать химические сдвиги ³¹P с такими параметрами как электроотрицательность заместителей, валентные углы, степень π -связывания, тип гибридизации, характер неподеленной пары и т. д. Однако общей теории, связывающей константы ядерного магнитного экранирования атома фосфора со строением исследуемых молекул, до сих пор создать не удалось. Наиболее значительное исследование³⁵, по-видимому, также не свободно от недостатков и критиковалось в ряде работ, например^{90, 92, 93}.

Однако имеющиеся литературные данные^{72, 94, 95} по ЯМР ³¹P позволяют высказать некоторые соображения о характере возможных взаимодействий атома трехкоординированного фосфора с π -электронной системой ароматического кольца. В табл. 2 приведен ряд соединений (№ 1 — № 9), в которых замена алкильной группы на фенильный радикал приводит к сдвигу резонансного сигнала ³¹P в сторону слабых полей, например:



Низкопольное смещение сигнала можно отнести за счет индукционного эффекта. Однако необходимо учесть, что электроотрицательности этиль-

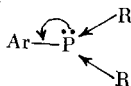
ТАБЛИЦА 2

Химические сдвиги ^{31}P в соединениях типа PXVZ

№№ п.п.	X	Y	Z	δ , м. д.	Ссылка	№№ п.п.	X	Y	Z	δ , м. д.	Ссылка
1	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	+20,4	94	16	Cl	Cl	ClC_6H_4	-158,5*	—
2	C_2H_5	C_2H_5	C_6H_5	+16,0	94	17	Cl	C_6H_5	C_2H_5	-119,0*	—
3	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	+8,0	94	18	Cl	C_6H_5	C_6H_5	-81,5*	—
				+5,6	72	19	Br	C_2H_5	C_2H_5	-117,0	94
4	H	CH_3	C_2H_5	+77,5	94	20	Br	C_6H_5	C_6H_5	-70,0	94
5	H	CH_3	C_6H_5	+72,4	94	21	C_2H_5	C_2H_5	COOCH_3	+8,0	98
6	C_2H_5	C_2H_5	ClC_6H_4	+15,9	72	22	C_2H_5	C_2H_5	COOC_2H_5	+9,6	93
7	C_6H_5	C_6H_5	ClC_6H_4	+6,6	72	23	C_2H_5	C_2H_5	COOC_3H_7	+9,6	98
8	C_2H_5	C_2H_5	$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	+17,6	72	24	C_3H_5	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	-98,0	99
9	C_6H_5	C_6H_5	$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	+6,1	72	25	C_3H_7	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	-102,0	99
10	Cl	Cl	C_6H_5	-166*	—	26	C_3H_5	OC_3H_7	OC_3H_7	-151,0	99
11	Cl	Cl	C_2H_5	-196*	—	27	C_3H_7	OC_3H_7	OC_3H_7	-157,0	99
12	Br	Br	C_6H_5	-152	94	28	C_3H_5	Cl	Cl	-159,0	99
13	Br	Br	C_2H_5	-194	94	29	C_3H_7	Cl	Cl	-135,0	99
14	Cl	CH_3	C_6H_5	-83,4	94						
15	Cl	CH_3	C_2H_5	-105,2*	—						

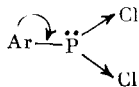
* Данные, полученные в нашей лаборатории.

ной (2,6)^{96, 97} и фенильной (2,8)^{96, 97} групп близки между собой и мало отличаются от электроотрицательности самого атома фосфора (2,79 для тетраэдрической гибридизации⁶²). Возможно, этот донорный эффект можно рассматривать как следствие *p*,*π*-сопряжения неподеленной пары фосфора с ароматическим кольцом, чему способствует +*I*-эффекты алкильных групп:



Карбалкоксигруппа в соединениях типа R_2PCOOR' обладает сильным электроноакцепторным действием⁹⁸, о чем свидетельствует смещение резонансного сигнала ядра фосфора в более слабое поле (соединения №№ 21, 22, 23 по сравнению с соединением № 1 табл. 2), частота ИК-поглощения $C=O$ -группы $1695-1685\text{ см}^{-1}$ и некоторые химические свойства таких соединений. Для ацетофосфидов наблюдаются^{100, 101} противоположные электронные смещения, чему способствует, возможно, +*I*-эффект алкильных групп.

С другой стороны, наличие сильных электроноакцепторных группировок у атома фосфора (например, атомов галогенов) вызывает, напротив, высокопольное смещение резонансных сигналов при замене этила на фенил (соединения № 10—№ 20, табл. 2), что, вероятно, можно объяснить *d*-эффектом:



Сравнение значений $\delta(^{31}P)$ в ряде серий (I серия — №№ 24, 25; II серия — №№ 26, 27; III серия — №№ 28, 29, табл. 2) показывает, что алкильный радикал по сравнению с пропенильным вызывает, при наличии у фосфора таких электроноакцепторных групп, как хлор-, алкокси- и диалкиламиногруппы, смещение резонансного сигнала в более сильное поле⁹⁹.

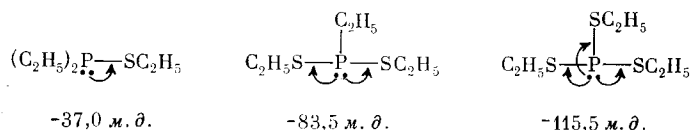
К сожалению, корреляция между $\delta(^{31}P)$ и структурой связанных с атомом фосфора групп оказывается удовлетворительной лишь для ограниченного ряда соединений близкого строения, и имеющихся данных пока недостаточно, чтобы делать окончательные выводы.

Сравнение значений химических сдвигов ядер фосфора в ряду эфиров тиокислот P^{III} (табл. 3) позволяет аналогично обсудить электронные смещения (в рамках индукционного и мезомерного эффектов) в основном состоянии молекул^{19, 61} в соответствии с рассмотренной выше структурой связи фосфор — сера.

Экспериментальные значения $\delta(^{31}P)$ позволяют высказать предположение, что будет проявляться (преобладать) тот или другой вид электронных смещений в зависимости от природы групп R и R', а также от числа атомов серы, связанных с фосфором (табл. 3).

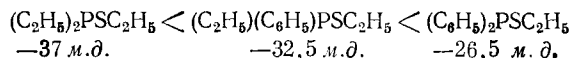
Во всех исследованных сериях^{19, 61} последовательная замена алкильной или фенильной групп на тиоалкильный (тиофенильный) радикал приводит к смещению резонансного сигнала в область слабых полей (I серия — соединения №№ 1, 5, 15; II серия — №№ 3, 4, 15; III серия — №№ 2, 9, 13, табл. 3). Следовательно, с увеличением числа тиоалкильных групп возрастает донорный эффект фосфора, обусловленный силь-

ными электроноакцепторными свойствами атома серы, например:



Аналогично, замена тиаalkильного радикала на тиофенильный во всех рассмотренных случаях вызывает низкопольное смещение резонансного сигнала, что очевидно связано с более выраженными электроноакцепторными свойствами тиофенильной группы (I серия — №№ 1, 2; II серия — №№ 4, 7; III серия — №№ 5, 9; IV серия — №№ 11, 12; V серия — №№ 13, 15, табл. 3). Однако в ряде случаев при замене этила на фенил наблюдается высокопольное смещение резонансного сигнала ^{31}P (I серия — №№ 1, 3, 16; II серия — №№ 4, 5; III серия — №№ 7, 9, табл. 3).

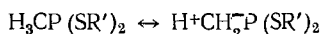
Усиление экранирования ядра атома фосфора, по-видимому, можно отнести за счет смещения электронов по типу π, d -эффекта, например, в ряду:



Следовательно, в этом ряду соединений фосфор проявляет по отношению к фенильному радикалу акцепторные свойства.

Таким образом, по данным ЯМР ^{31}P , приведенным в табл. 2 и 3, атом трехкоординированного фосфора, в зависимости от природы заместителей, может проявлять как донорный, так и акцепторный характер.

Вклад алкильных (этил-, пропил-, бутил-) групп в резонансный сигнал почти одинаков, о чем свидетельствуют близкие значения $\delta(^{31}\text{P})$ соединений №№ 5, 8, 10. Исключением является метильная группа, которая вызывает большее смещение резонансного сигнала в область сильных полей, чем фенильная (I серия — №№ 11, 4; II серия — №№ 12, 7, табл. 3). Аналогичный сильный эффект экранирования ядра фосфора метильной группой в работе ⁷¹ объясняется гиперконъюгацией:



В ряде работ показано, что и в динамическом состоянии атом фосфора способен проявлять как выраженный акцепторный, так и донорный характер ^{102–117}. Особенно это проявляется в тех реакциях, где фосфор, не являясь реакционным центром, участвует в стабилизации переходного состояния. В ряде случаев ^{112, 113, 118} фосфор проявляет акцепторный эффект, и образующиеся в реакции карбанионы стабилизированы за счет d -орбитального резонанса. Подобный d -орбитальный эффект для атомов кремния и серы наблюдается в реакциях винилсиликонов ¹¹⁹ и винилсульфидов ^{26, 120}. В других же случаях ^{17, 109, 110} низкий энергетический барьер пирамидальной инверсии для некоторых производных трехкоординированного фосфора был объяснен тем, что донорный эффект P^{III} в статической молекуле значительно усиливается в переходном состоянии.

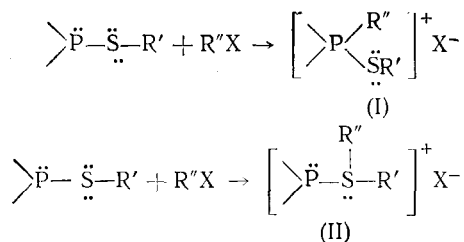
Следует учитывать, что в представлениях современной теоретической химии динамические электронные эффекты не обязательно имеют то же направление, что и электронные смещения в статической молекуле ¹²¹.

III. ДВОЙСТВЕННАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ (АМБИДЕНТНОСТЬ) ЭФИРОВ ТИОКИСЛОТ P^{III} В РЕАКЦИЯХ С ГАЛОИДНЫМИ АЛКИЛАМИ

Среди амбидентных производных трехкоординированного фосфора, таких как эфиры, амиды и тиоэфиры, соединения, содержащие группировку $>\ddot{P}-\ddot{S}-$, занимают особое место. Для производных трехкоординированного фосфора, в соответствии с особенностью строения его электронной оболочки, в зависимости от структуры ближайших соседей и природы действующего реагента характерны два типа реакций: электрофильное присоединение A_E по неподеленной паре электронов и нуклеофильное замещение (S_N)^{4, 5, 6, 102}. Эти же типы реакций легко протекают и с соединениями, содержащими двухкоординированную серу²⁶. Вследствие близости электронных конфигураций атомов фосфора и серы механизмы их реакций должны иметь много общего. Очевидно, это следует учитывать, рассматривая взаимодействие эфиров $R_nP(SR')_{3-n}$ с электрофильными реагентами.

1. О способности эфиров $R_nP(SR')_{3-n}$ образовывать ониевые производные

Как известно, элемент, обладающий неподеленной электронной парой, способен при взаимодействии с электрофильными реагентами образовывать ониевые соединения (оксониевые, аммониевые, фосфониевые, сульфониевые и др.). Поэтому вполне естественно, что эфиры типа $R_nP(SR')_{3-n}$ способны образовывать ониевые производные двух типов — квазифосфониевые и квазисульфониевые¹²²⁻¹²⁴.



Были выделены¹²⁴ продукты алкилирования триалкил(арил)три-тиофосфитов, которым придана структура квазисульфониевых производных, что позднее подтверждено ПМР-спектрами этих соединений²². В ряде работ выделены квазифосфониевые соединения при взаимодействии диалкил-S-алкилтиофосфинитов с галоидными алкилами^{22, 123, 125} и с другими электрофильными реагентами¹²⁶.

Интересные результаты получены при алкилировании алкил-S,S-диалкилдитиофосфонитов. Эти соединения образуют^{22, 61} смесь ониевых производных обоих типов, количественные соотношения между которыми меняются в зависимости от структуры R и R'. Для истолкования реакционной способности веществ, содержащих группировку P—S,

$S-P-S$, $S-P \begin{array}{c} S \\ \diagup \\ S \end{array}$, была использована^{61, 127} концепция Пирсона

жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО)^{128, 129}. В амбидентной системе сера является «жестким», а фосфор «мягким» основным центром (сера более электроотрицательна и менее поляризуема, чем фосфор). Поэтому в эфирах типа R_2P-S-R' электрофильной атаке «мягким» электрофильным центром (sp^3 -гибридный углеродный атом в галоидном алкиле) подвергается фосфор и образуются квазифосфониевые производные типа (I).

В эфирах $RP(SR')_2$ имеется три нуклеофильных центра: один «мягкий» — атом фосфора и два «жестких» — атомы серы. В этих соединениях за счет смещения электронной плотности на два атома серы уменьшается нуклеофильность атома фосфора и увеличивается вероятность атаки электрофильной частицей «жесткого» атома серы, даже если она является «мягкой» кислотой. Это обстоятельство приводит к тому что образуется смесь квазифосфониевых (I) и квазисульфониевых (II) производных. В триалкилтритиофосфитах конкурируют четыре донорных центра. Три атома серы сильно обедняют электронное окружение атома фосфора и, следовательно, ослабляют его нуклеофильный характер. Кроме того, возрастает вероятностный фактор, способствующий атаке на серу. Все это приводит к образованию квазисульфониевых производных (II). Не исключено, что определенную роль играет стерический фактор, но в литературе данные о роли пространственных затруднений в этих реакциях отсутствуют.

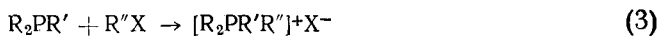
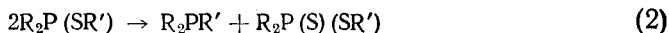
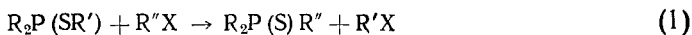
Таким образом, способность к образованию квазисульфониевых соединений⁶¹ падает в ряду: $(RS)_3P > (RS)_2PR' > RSPR'_2$.

2. Эфиры тиокислот трехкоординированного фосфора в реакции Арбузова

В ряду кислородсодержащих эфиров трехкоординированного фосфора механизм их взаимодействия с галоидными алкилами достаточно хорошо изучен, хотя количественных данных, характеризующих эту реакцию, пока еще мало⁴⁻⁶. Что же касается эфиров $R_nP(SR')_{3-n}$ ($n=0, 1, 2$), то в настоящее время имеется весьма незначительное количество работ, посвященных исследованию их поведения в реакции Арбузова.

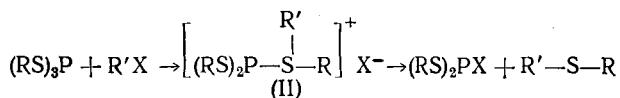
Впервые своеобразное поведение эфиров дифенилтиофосфинистой кислоты в реакциях с галоидными алкилами было исследовано А. Е. Арбузовым и результаты доложены на XII съезде русских естествоиспытателей и врачей в 1910 г.¹²². А. Е. Арбузов нашел, что «эфиры общего вида $(C_6H_5)_2PSR$, как производные трехвалентного фосфора, подобно соответствующим кислородным соединениям под влиянием иодистых алкилов изомеризуются в сульфиды, производные пятивалентного фосфора, общего вида $(C_6H_5)_2P(S)R$. Однако процесс изомеризации серосодержащих эфиров осложняется побочными реакциями, именно, образованием в небольшом количестве иодистых четырехзамещенных фосфониев и, вероятно, эфиров вида $(C_6H_5)_2P(S)SR$ »¹²³.

Взаимодействие эфиров диалкилтиофосфинистой и алкиларилтиофосфинистой кислот протекает аналогично^{125, 131}. А. Е. Арбузов предложил следующую схему реакции¹²²:



Уравнение (1) — главное направление реакции, а уравнения (2) и (3) описывают побочные процессы.

В работе Кабачника с сотр.¹²⁴ показано, что триалкилтритиофосфиты реагируют необычно с сохранением координационного числа атома фосфора:



Химические сдвиги ^{31}P в соединениях типа $\text{RXY}(\text{SR})^{61}$

№ № п.п.	X	Y	SR	δ , м. д.	№ № п.п.	X	Y	SR	δ , м. д.
1	C_2H_5	C_2H_5	SC_2H_5	-37,0	9	C_2H_6	SC_6H_6	SC_6H_6	-100,0
2	C_2H_5	C_2H_5	SC_2H_5	-39,0	10	C_4H_{10}	SC_2H_5	SC_2H_5	-80,5
3	C_6H_5	C_6H_5	SC_2H_5	-26,5	11	CH_3	SC_2H_5	SC_2H_5	-71,0
4	C_6H_5	SC_2H_5	SC_2H_5	-75,0	12	CH_3	SC_6H_5	SC_2H_5	-86,5
5	C_2H_5	SC_2H_6	SC_2H_6	-83,5	13	SC_6H_5	SCH_3	SC_6H_5	-180,0
6	C_6H_5	SC_2H_7	SC_2H_7	-78,0	14	SCH_3	SC_2H_5	SCH_3	-125,0
7	C_6H_5	SC_6H_6	SC_6H_5	-90,0	15	SC_2H_5	SC_2H_5	SC_2H_5	-115,5
8	C_3H_7	SC_2H_5	SC_2H_5	-81,0	16	C_2H_5	C_6H_5	SC_2H_5	-32,5

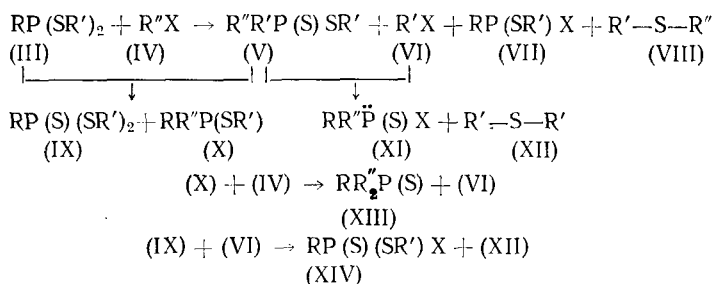
Выходы (%) некоторых продуктов реакции $\text{RP}(\text{SR}')_2 + \text{R}''\text{X}$

R	R'	R''	$\text{R} \begin{array}{c} \diagup \text{P} \diagdown \\ \text{R}'' \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \text{SR}' \\ \diagup \text{S} \end{array} \text{ (V)}$	$\text{R}-\text{P}(\text{SR}')_2$ \parallel S (IX)	RR_2P (X)	$\text{R}'-\text{S}-\text{R}''$ (VIII)	$\text{R}'-\text{S}-\text{R}'$ (XII)
C_6H_6	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	CH_3	56,5	15,8	14,8	4,3	8,6
C_6H_5	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	C_2H_5	48,2	17,7	14,3	5,4	12,6
C_6H_5	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	41,5	21,3	19,0	7,2	9,6
C_6H_5	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	36,7	17,7	13,5	10,0	—
C_6H_5	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$\text{атер-C}_4\text{H}_9$	30,3	22,5	19,8	15,4	11,8
C_6H_5	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$\text{атер-C}_4\text{H}_9$	24,0	26,1	—	31,4	18,5
C_6H_5	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	48,3	19,1	18,5	4,3	—
C_6H_5	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$u30\text{-C}_3\text{H}_7$	28,4	31,9	25,4	9,1	2,0
C_6H_5	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	41,0	27,7	21,7	5,2	—
C_6H_5	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$u30\text{-C}_3\text{H}_7$	26,0	23,6	21,2	21,1	8,1
C_6H_5	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$u30\text{-C}_3\text{H}_9$	29,0	16,0	13,7	24,7	16,0
C_6H_5	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	42,9	23,5	13,5	11,6	7,7
C_6H_5	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	C_3H_6	63,0	12,4	12,2	0,3	11,7
C_6H_5	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	55,3	18,9	16,3	—	9,4

Авторы выделили соответствующие хлорангидриды $(RS)_2PX$ и диалкилсульфиды, впервые показав этим, что реакция может протекать по сере, а не по фосфору. Распад квазисульфониевой соли (II), по-видимому, может рассматриваться как реакция нуклеофильного замещения у трехкоординированного фосфора, электрофильный характер которого усиливается под влиянием положительно заряженной серы.

Смешанные О, S-эфиры фосфористой кислоты¹³⁰ взаимодействуют с галоидными алкилами и образуют как нормальные продукты реакции Арбузова, так и ряд побочных. Образование последних объяснялось тем, что наряду с атомом фосфора в реакции участвует и второй нуклеофильный центр — сера.

Наиболее сложно протекают реакции алкил(арил)-S,S-диалкилдтиофосфонитов^{132, 133}. На основании проведенных исследований^{61, 127, 132, 134} предложена схема реакции, включающая ряд параллельно и последовательно протекающих процессов, каждый из которых был воспроизведен специально поставленными опытами:



Соединения (V), (VI) являются продуктами реакции Арбузова и, очевидно, образуются при распаде промежуточного продукта квазифосфониевого типа (I). Соединения (VII), (VIII) — продукты реакции по сере, протекающей через образование квазисульфониевых производных типа (II). Соединения (IX) — (XIV) образуются в результате вторичных процессов, протекающих в реакционной смеси^{61, 134}. Как видно из приведенной выше схемы, сложность реакционного процесса обусловлена не только двойственной реакционной способностью (амбидентностью) этих соединений, но и легкостью протекания вторичных процессов, заключающихся во взаимодействии между собой исходных и образовавшихся продуктов^{61, 127, 134}.

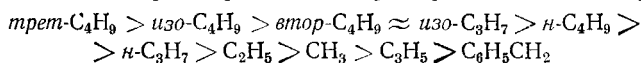
Отмечалось^{127, 61}, что далеко не всегда удается выделить и идентифицировать все указанные в схеме продукты. Причинами этого являются высокая реакционная способность соединений со связью фосфор — сера и сложность их выделения вследствие образования трудноразделимых азеотропных смесей. В большинстве случаев успешного разделения удалось добиться лишь с помощью колоночной, газожидкостной и тонкослойной хроматографии^{135, 136}. Образование некоторых продуктов — (XI), (VII), (XIV) — было зафиксировано при осуществлении контроля за ходом процесса с помощью спектроскопии ЯМР^{31P}^{61, 142, 127}.

Весьма сложный вопрос о количественном соотношении первого (по фосфору) и второго (по сере) направлений рассматриваемой реакции был решен лишь частично^{61, 127, 142}. Найдено^{61, 127, 142}, что структура галоидного алкила оказывает существенное влияние, во-первых, на степень протекания реакции по атомам фосфора и серы, и, во-вторых, на скорость реакции. В табл. 4 приведены данные об основных фосфорсодержащих соединениях (V), (IX), (X) исследуемой реакции, полученные из соотношения интегральных интенсивностей резонансных пиков

ядра фосфора, а также количественные данные о содержании диалкилсульфидов (VIII) и (XII), полученные с помощью газожидкостной хроматографии^{127, 137}. Значительные количества нормального продукта реакции Арбузова (V) и незначительное содержание диалкилсульфида (VIII) (0,5—11,0%) в реакционной смеси, полученной при взаимодействии нормальных бромистых алкилов с эфирами (III) свидетельствует о незначительной доле реакции по сере. В реакции с бромистым бензилом диалкилсульфид (VIII) выделен не был. По-видимому, в этом случае реакция по сере вообще не протекает.

В реакциях с вторичными и третичными бромистыми алкилами уменьшается выход нормального продукта реакции Арбузова (V) (24—30%) и, напротив, увеличивается выход диалкилсульфида (VIII) (9,0—31,4%).

Полученные результаты позволили все исследованные бромистые алкилы по склонности реагировать с серой расположить в ряд⁶¹:



Наблюдаемая экспериментально закономерность может описываться с позиций концепции МЖКО⁶¹: жесткость sp^3 -углеродного атома в галоидных алкилах увеличивается в гомологическом ряду и при переходе от первичных к вторичным и третичным соединениям¹²⁹.

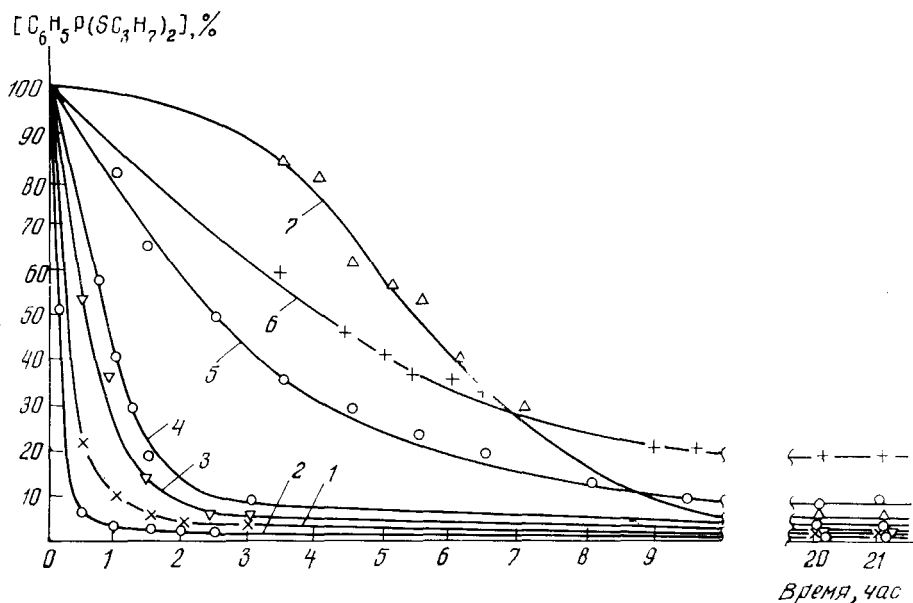
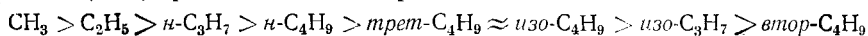


Рис. 2. Кинетические кривые, описывающие изменение во времени концентрации $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{SC}_3\text{H}_7)_2$ в реакциях с бромистыми алкилами: 1 — CH_3Br ; 2 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$; 3 — $\text{n-C}_3\text{H}_7\text{Br}$; 4 — $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Br}$; 5 — $\text{трет-С}_4\text{H}_9\text{Br}$; 6 — $\text{изо-С}_3\text{H}_7\text{Br}$; 7 — $\text{втор-С}_4\text{H}_9\text{Br}$

На основе данных спектров ЯМР ^{31}P по изменению концентрации исходного эфира $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{SC}_3\text{H}_7)_2$ в реакции с рядом бромистых алкилов построены кинетические кривые (рис. 2)^{61, 127, 142}.

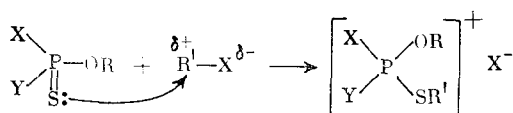
Исследованные бромистые алкилы по уменьшению скорости реакции с $\text{RP}(\text{SR}')_2$ располагаются в ряд:



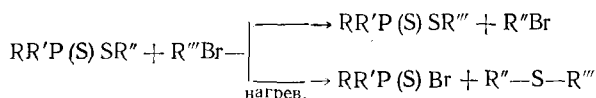
Найдено^{61, 134, 127}, что главными вторичными процессами, осложняющими реакцию, являются, во-первых, обмен атомами серы — восстановительное обессеривание и, во-вторых, взаимодействие эфиров четырехкоординированного фосфора типа (V) и (IX) с галоидными алкилами¹³⁷. Эти реакции обусловлены способностью как тионного, так и тиольного атомов серы (аналогично фосфору) реагировать как с электрофильными, так и с нуклеофильными реагентами, благодаря наличию неподеленных электронных пар и вакантных *d*-орбиталей. Так, атом двухкоординированной серы взаимодействует с рядом нуклеофильных реагентов, в том числе с атомом трехкоординированного фосфора^{138–140}. Описана^{61, 127, 134, 140, 141, 143–145} реакция ряда соединений P^{III} с тиофосфорильной группой: $X_3\ddot{P} + S=P \rightleftharpoons X_3P=S + \ddot{P} \leftarrow$

Показано, что склонность к реакции с тионной серой не связана простой зависимостью с нуклеофильностью реагента, и поэтому применение некоторыми авторами терминов «тиофильность»^{26, 138} или «S-нуклеофильность»^{26, 139} представляется вполне обоснованным.

С другой стороны S^{II} может взаимодействовать с электрофильными реагентами²⁶. Высокая донорная способность серы в тиофосфорильной группе ($\rightarrow P=S$) исследована в ряде работ, в том числе в^{146–149}. Заместители X, Y способствуют реакции, если они повышают нуклеофильность серы¹⁴⁸:



Авторы¹⁴⁸ исследовали ряд тиофосфорильных соединений и нашли, что величина частот ИК-поглощения $\rightarrow P=S$ -группы может служить критерием реакционной способности по отношению к электрофильным реагентам. Об отношении тиольной серы к электрофильным реагентам в литературе имеются противоречивые данные. Одни авторы полагают^{147, 148}, что тиольная сера в группировке $\rightarrow P(O)SR$ не реагирует с электрофильными реагентами. В других работах^{137, 150, 151} найдено, что такое взаимодействие имеет место. В группировке $\rightarrow P(S)SR$ могут конкурировать два атома серы. Показано¹³⁷, что в мягких условиях реагирует сера тионная, а при нагревании может взаимодействовать также сера тиольная:



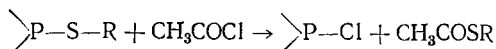
IV. РЕАКЦИИ С ГАЛОГЕНКАРБОНИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

В литературе описаны реакции серусодержащих эфиров $R_nP(SR')_{3-n}$ со следующими типами галогенкарбонильных соединений: хлористым ацетилом^{124, 152–154}, хлоралем^{155–157}, эфирами хлоруксусной и хлормуравьиной кислот^{61, 127, 142, 158–162}, хлорангидридом хлор(бром)замещенной уксусной кислоты^{61, 127, 163}.

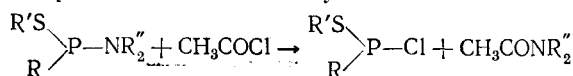
Реакции с хлоралем протекают сложно, и механизм реакции нерасшифрован. В ряде случаев показано¹⁵⁷, что в составе многокомпонент-

ной смеси имеются виниловые эфиры, наличие которых позволяет предположить, что по крайней мере частично реакция протекает по схеме Перкова.

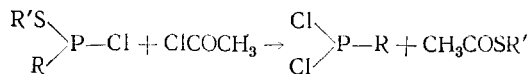
Взаимодействие хлористого ацетила с триалкилтритиофосфитами, хлорангидридами тиофосфористой кислоты ¹²⁴, эфирами алкил(арил)-дитиофосфонистой ¹⁵² и диалкилтиофосфинистой ¹²⁵ кислот, а также смешанными O,S-фосфитами ¹⁵³ протекает по сере:



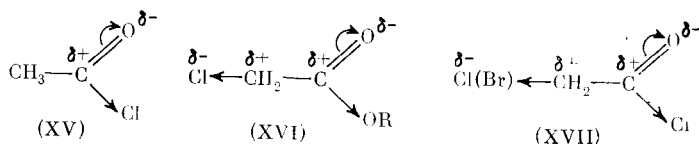
Эфирами тиофосфинистых и тиофосфонистых кислот реагируют с ацилхлоридами первоначально по азоту ¹⁵⁴:



а затем по атому серы:



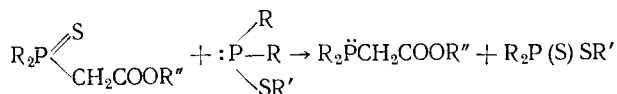
Эфиры и хлорангидриды хлор(бром)уксусной кислоты отличаются от хлористого ацетила природой и количеством электрофильных центров:



В эфирах хлоруксусной кислоты (XVI) углерод метиленовой группы в sp^3 -гибридном состоянии представляет собой мягкий электрофильный центр, тогда как углерод карбонильной группы в sp^2 -гибридном состоянии является жесткой кислотой Льюиса. Казалось бы, можно ожидать двойственной реакционной способности эфиров хлоруксусной кислоты: протекания реакций мягким электрофильным центром по фосфору, а жестким электрофильным центром — по сере. Однако во всех описанных случаях наблюдалось только одно направление реакции, а именно, взаимодействие эфиров $\text{R}_2\text{PSR}'$, $\text{RP}(\text{SR}')_2$ по обычной схеме реакции Арбузова ^{158, 159}, очевидно, через образование промежуточного продукта квазифосфониевого типа:



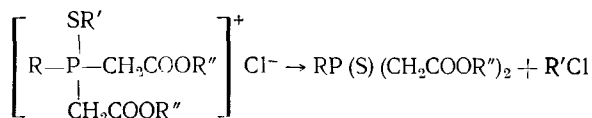
Реакция протекает более сложно, вследствие наличия вторичных процессов ¹⁵⁹. Такими вторичными процессами являются нуклеофильная атака P^{III} на тионную серу:



и последующее образование соли фосфония:

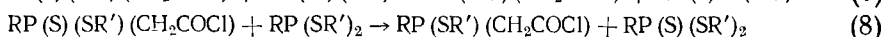
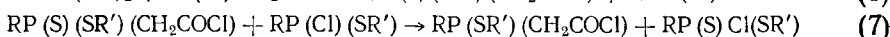
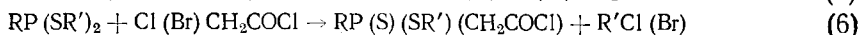
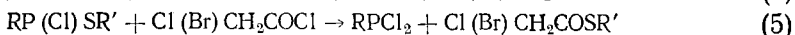
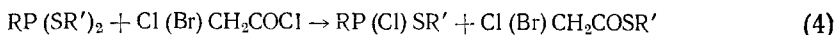


В случае эфиров типа $RP(SR')_2$ образующаяся соль квазифосфония затем распадается по схеме:



По-видимому, полное отсутствие второго направления реакции — по сере — связано с тем, что углерод карбонильной группы является в этих соединениях значительно менее активным электрофильным центром, чем sp^2 -углерод метиленовой группы ($C_{sp^2} > C_{sp^2}$).

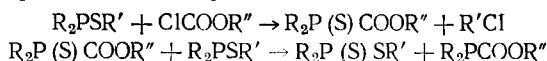
При замене OR-группы на галогены активность атома углерода в sp^2 -гибридном состоянии резко увеличивается, и хлорангидриды хлор(бром)уксусной кислоты (XVII) реагируют с эфиром этил(фенил)-дитиофосфонистой кислоты по двум направлениям — по атомам фосфора и серы. Реакция также сопровождается вторичными процессами^{61, 127, 169}:



Хлорангидрид хлоруксусной кислоты первоначально реагирует только по сере (уравнения (4) и (5)) карбонильным электрофильным центром. В более жестких условиях реакция протекает и по уравнению (6), т. е. по схеме реакции Арбузова. Хлорангидрид бромуксусной кислоты одновременно реагирует с тиоэфиром $RP(SR')_2$ по обоим нуклеофильным центрам (уравнения (4), (5), (6)), причем фосфор атакует метиленовый углерод, а сера — карбонильный. Подобное поведение удобно объясняется концепцией МЖКО: фосфор и метиленовый углерод — мягкие реакционные центры, а сера и карбонильный углерод — жесткие.

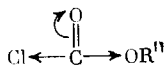
В случае эфиров хлормуравьиной кислоты $ClCOOR''$, реакции с эфирами дитиофосфонистой и тиофосфинистой кислот протекают только в одном направлении — по атому фосфора^{160, 162}.

Схема взаимодействия для эфиров R_2PSR' представлена двумя последовательно протекающими реакциями¹⁶²:



Это кажется несколько неожиданным, так как имеются сведения¹⁶⁴, что хлормуравьиный эфир является более сильным ацилирующим реагентом, чем хлористый ацетил, который, как было отмечено выше, со всеми типами эфиров $R_nP(SR')_{3-n}$ реагирует только по атому серы. Электрофильный центр в этой молекуле окружен тремя сильно электроотрицательными группировками и, следовательно, имеет высокий положи-

тельный заряд:



В соответствии с концепцией МЖКО эфиры хлоругольной кислоты должны относиться к жестким кислотам. Впрочем, имеется¹²⁹ ряд уменьшающейся жесткости, из которого видно, что по крайней мере в неко-

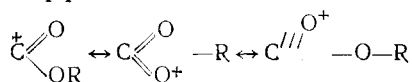
торых реакциях хлоругольный эфир является менее активным жестким реагентом:



Известно¹⁶⁴ также, что натриевые соли кетосенолов хлормуравьиный эфир атакует на кислород (жесткий центр), тогда как медные — на углерод (мягкий центр). Объяснение этому факту дается в рамках концепции двойственной реакционной способности, разработанной Несмеяновым и Кабачником¹⁶⁵. Реакция в случае медной соли ацетоксусного эфира протекает с перенесением реакционного центра. По мнению авторов^{164, 165}, это происходит в тех случаях, когда действующий реагент сильно электрофилен (т. е. является жесткой кислотой по Пирсону), а связь углерод — металл неионизирована.

Что касается реакционной способности хлормуравьиного эфира в рассматриваемой реакции, то лучше всего наблюдаемые особенности химического поведения согласуются с правилом Корнблума¹⁶⁶. Электрофильный реагент может менять свою реакционную способность не только в зависимости от природы нуклеофила, но в одной и той же реакции при переходе от механизма S_N1 к механизму S_N2 увеличивается склонность электрофильного реагента взаимодействовать с более мягким центром амбидентной системы^{121, 166}.

Следовательно, хлормуравьиный эфир будет предпочтительнее взаимодействовать с жестким центром — серой — только в том случае, если условия реакции будут способствовать S_N1 -процессу. Если же механизм реакции ближе к S_N2 -типу, то следует ожидать реакции по мягкому центру, т. е. по фосфору. Очевидно, эфир хлормуравьиной кислоты мало способен образовывать устойчивый промежуточный карбокатион и, следовательно, реагировать по S_N1 -механизму. Отрицательные индуктивные эффекты карбонильного кислорода и алкоксигруппы, нарушающие устойчивость карбокатиона, действуют сильнее, чем стабилизирующие резонансные эффекты типа:

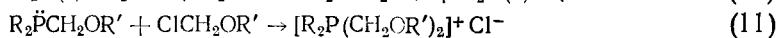
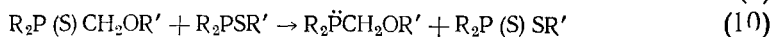
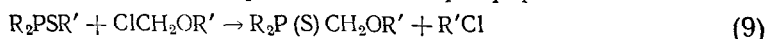


Аналогично объясняется¹⁶⁷ медленность реакций по механизму S_N1 для α -галогензамещенных кетонов.

С другой стороны, в молекуле хлормуравьиного эфира отсутствуют пространственные препятствия к образованию переходного состояния в S_N2 -процессах вследствие плоскостного строения sp^2 -гибридного атома углерода. Дополнительная стабилизация переходного состояния возможна за счет перекрывания электронного облака нуклеофильной частицы с π -электронной системой карбонильной группы. Вследствие указанных факторов хлормуравьиный эфир более склонен взаимодействовать по S_N2 -механизму и поэтому атаковать мягкий центр системы — атом фосфора.

Из литературных данных известно, что хлорметиловый эфир, аналогично хлормуравьиному эфиру, взаимодействует с натриевыми солями кетосенолов по атому кислорода¹⁶⁸, а с медными — по атому углерода¹⁶⁴.

По-видимому, склонность галогензамещенных простых эфиров реагировать по S_N2 -механизму следует также объяснить их способностью взаимодействовать с мягким центром — атомом фосфора¹⁷⁰:



Таким образом, данные по реакционной способности галогенкарбонильных соединений (и хлорметилловых эфиров) в реакциях с эфирами тиокислот трехкоординированного фосфора $R_nP(SR')_{3-n}$ ($n=0, 1, 2$) позволяют расположить их в ряд по уменьшающейся мягкости по отношению к атому фосфора^{61, 127}:



В этом же ряду увеличивается склонность электрофильного реагента атаковать жесткий центр амбидентной системы — атом серы.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Разумов, Ж. общ. химии, 29, 1635 (1959).
2. А. Н. Пудовик, В. А. Кухтин, Успехи химии, 28, 96 (1959).
3. Е. Н. Цветков, М. И. Кабачник, Там же, 40, 177 (1971).
4. Б. Е. Иванов, В. Ф. Желтухин, Там же, 39, 773 (1970).
5. Р. Хадсон, Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений, «Мир», М., 1967.
6. А. Кирби, С. Уоррен, Органическая химия фосфора, «Мир», М., 1971.
7. Д. Пурдела, Р. Вилчану, Химия органических соединений фосфора, «Химия», М., 1972.
8. Э. Е. Нифантьев, Химия фосфорорганических соединений, Изд-во МГУ, 1971.
9. И. П. Ромм, Э. М. Садыкова, Е. Н. Гурьянова, И. Д. Колли, К. А. Кочешков, ДАН СССР, 195, 372 (1970).
10. О. А. Якутина, Г. В., Ратовский, Ю. Л. Фролов, Л. М. Сергиенко, В. Г. Розин, Теор. и эксперим. химия, 7, 514 (1971).
11. Л. М. Эпштейн, З. С. Новикова, Л. Д. Ашкинадзе, Н. В. Костылев, ДАН СССР, 184, 1346 (1969).
12. И. П. Ромм, Э. М. Садыкова, Е. Н. Гурьянова, И. Д. Колли, Химия и применение фосфорорганических соединений, Тр. II конференции, «Наука», М., 1974, стр. 287.
13. И. П. Ромм, Э. М. Садыкова, Е. Н. Гурьянова, И. Д. Колли, Ж. общ. химии, 43, 728 (1973).
14. И. П. Борисова, Л. Н., Петров, Ж. структ. химии, 13, 701 (1972).
15. И. П. Ромм, Е. Н. Гурьянова, Ж. общ. химии, 46, 455 (1976).
16. С. Н. Борисов, М. Г. Воронков, Э. Я. Лукевиц, Кремнеорганические производные фосфора и серы, «Химия», Л., 1968, стр. 80.
17. R. D. Baechler, K. Mislow, J. Am. Chem. Soc., 92, 4758 (1970).
18. W. B. Farnham, A. W. Herriott, K. Mislow, Там же, 91, 6878 (1969).
19. А. И. Разумов, Е. А. Красильникова, Т. В. Зыкова, Н. И. Сеницына, Р. А. Салахутдинов, Н. Н. Банковская, Ж. общ. химии, 42, 1250 (1972).
20. Е. А. V. Ebsworth, C. Glicewell, G. M. Shedrick, J. Chem. Soc., A, 1969, 352.
21. И. П. Ромм, В. В. Копытов, Е. Н. Гурьянова, Ж. общ. химии, 40, 671 (1970).
22. Е. А. Красильникова, Т. В. Зыкова, А. И. Разумов, Н. И. Сеницына, Там же, 40, 2159 (1970).
23. А. И. Разумов, Е. А. Красильникова, Н. И. Сеницына, Т. В. Зыкова, Р. А. Салахутдинов, Н. Н. Банковская, Материалы Всесоюз. конф. по исследованию строения органических соединений физическими методами, Казань, 1971.
24. Р. Р. Шагидуллин, А. В. Чернова, Э. А. Ишмаева, А. Н. Пудовик, ДАН СССР, 179, 135 (1967).
25. Б. И. Степанов, А. И. Боканов, В. И. Свергун, Ж. общ. химии, 41, 533 (1971).
26. Сигэру Оаз, Химия органических соединений серы, «Химия», М., 1975.
27. R. M. Salinger, R. West, J. Organomet. Chem., 11, 631 (1968).
28. А. Н. Егорочкин, Н. М. Вязанкин, М. Н. Бочкарев, В. Т. Бычков, В. Н. Буров, Ж. общ. химии, 38, 396 (1968).
29. Р. Коттон, Дж. Уилкинсон, Современная неорганическая химия, «Мир», М., 1969, ч. 1, 2.
30. Ч. Коулсон, Валентность, «Мир», М., 1965.
31. Е. М. Шусторович, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 17, 277 (1972).
32. C. A. Burns, W. Gordy, Phys. Rev., 92, 274 (1953).
33. A. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., 77, 887 (1955).
34. L. Pauling, M. Simonetta, J. Chem. phys., 20, 29 (1952).
35. J. H. Lecher, J. R. Van Wazer, Topics in Phosphorus Chemistry, 5, 75, 169 (1967).
36. Л. В. Орловская, Влияние высших АО на физические и химические свойства соединений непреходных элементов, Тезисы докладов конференции, Рига, 1971, стр. 122.

37. М. Г. Гунтфест, Ю. В. Колодяжный, В. Э. Удре, М. Г. Воронков, О. А. Осипов, Там же, стр. 170.
38. Б. А. Трофимов, Э. И. Косицина, Н. И. Шергина, С. Г. Шевченко, Е. И. Вялых, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1581.
39. W. W. Robertson, F. A. Matsen, J. Am. Chem. Soc., 72, 5248 (1950).
40. Дж. Робертс, М. Касерио, Основы органической химии, «Мир», М., 1968.
41. Г. Джаффе, Успехи химии, 26, 2060 (1957).
42. T. Fueno, O. Kajimoto, K. Izawa, M. Masago, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 1418 (1973).
43. O. Kajimoto, M. Kobayashi, T. Fueno, Там же, 46, 1488, 1425, 2316 (1973).
44. Ван Везер, Фосфор и его соединения, ИЛ, М., 1962.
45. О. П. Чаркин, см. ³⁶, стр. 7.
46. О. П. Чаркин, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 17, 258 (1972).
47. Б. А. Трофимов, Н. И. Шергина, Э. И. Косицина, Е. П. Вялых, С. В. Амосова, Н. К. Гусарова, М. Г. Воронков, Реакц. споз. орг. соед., 10, 766 (1973).
48. Б. А. Трофимов, Г. А. Калабин, В. М. Бжезовский, Н. Г. Гусарова, Д. Ф. Кушнарев, С. В. Амосова, Там же, 11, 365 (1974).
49. Л. М. Эпштейн, Л. Д. Ашкинадзе, С. О. Горелик, Н. И. Гамбарян, Д. А. Бочвар, Л. А. Казицина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 65.
50. Е. М. Шусторович, Химическая связь в координационных соединениях, «Знание», М., 1975.
51. Д. А. Бочвар, Н. П. Гамбарян, Л. М. Эпштейн, Успехи химии, 45, 1316 (1976).
52. A. H. Cowley, Chem. Rev., 65, 617 (1965).
53. A. H. Cowley, R. P. Pinnell, Topics in Phosphorus Chemistry, 4, 1 (1967).
54. W. Mahjer, A. B. Burg, J. Am. Chem. Soc., 79, 251 (1957), 80, 6161 (1958).
55. W. A. Henderson, M. Epstein, F. S. Seichter, Там же, 85, 2461 (1963).
56. L. Maier, Helv. Chim. Acta, 49, 1119 (1966).
57. W. Mahjer, J. Am. Chem. Soc., 86, 2306 (1964).
58. L. B. Grant, A. B. Burg, Там же, 84, 1834 (1962).
59. J. B. Lambert, G. F. Jacson, D. C. Mueller, Там же, 90, 6401 (1968).
60. Л. В. Гураич, Г. В. Кочевцев, В. Н. Кондратьев, Ю. А. Лебедев, В. А. Медведев, В. К. Потапов, Ю. С. Ходеев, Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону, «Наука», М., 1974.
61. Е. А. Красильникова, Докт. дисс., КХТИ им. С. М. Кирова, Казань, 1973.
62. J. Hinz, H. N. Jaffe, J. Am. Chem. Soc., 84, 540 (1962).
63. Дж. Маррел, С. Кеттл, Дж. Теддер, Теория валентности, «Мир», М., 1968, стр. 404.
64. Е. Н. Цветков, Ж. общ. химии, 45, 490 (1975).
65. О. А. Раевский, А. Н. Вережагин, Ю. П. Донская, Ф. Г. Халитов, И. Г. Малахова, Е. Н. Цветков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 453.
66. Ж. С. Галуашивили, И. П. Ромм, Е. Н. Гурьянова, Н. Н. Корнеев, К. А. Кочешков, Там же, 1975, 2713.
67. F. A. Gianturco, J. Chem. Soc., A, 1969, 1293.
68. G. Kodama, J. R. Weaver, J. La Rochette, R. W. Parrg, Jnorg. Chem., 5, 710 (1966).
69. H. Schindlbauer, G. Hajek, Chem. Ber., 96, 2601 (1963).
70. H. Goetz, S. Domin, Lieb. Ann. Chem., 704, 1 (1967).
71. S. O. Grim, W. Me Farlane, E. T. Davidoff, J. Organ. Chem., 32, 781 (1967).
72. H. Goetz, H. Hadamik, H. Judd, Lieb. Ann. Chem., 737, 132 (1970).
73. Е. И. Матросов, Г. М. Петров, V Всесоюз. конф. по химии фосфорорганических соединений, Тезисы докладов, М., 1972, стр. 131.
74. Е. И. Матросов, Г. М. Петров, М. И. Кабачник, Ж. структ. химии, 15, 250 (1974).
75. Е. И. Матросов, Г. М. Петров, М. И. Кабачник, Там же, 15, 255 (1974).
76. М. Г. Воронков, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1688.
77. К. Райд, Курс физической органической химии, «Мир», М., 1972, стр. 114.
78. Е. Н. Цветков, Д. А. Бочвар, М. И. Кабачник, Теор. экспер. химия, 3, 3 (1967).
79. H. N. Jaffe, L. D. Freedmann, J. Am. Chem. Soc., 74, 1069 (1952).
80. C. N. R. Rao, J. Ramachandran, A. Balasubramanian, Canad. J. Chem., 39, 171 (1961).
81. H. Schindlbauer, V. Hiltensauer, Monatsh. Chem., 98, 1196 (1967).
82. G. P. Schiemenz, Naturwiss., 53, 476 (1966).
83. G. Shaw, J. K. Becconsall, R. M. Canadine, R. Murray, Chem. Commun., 1966, 425.
84. Б. И. Степанов, А. М. Боканов, Б. И. Королев, В. А. Плахов, в сб. Химия органических соединений фосфора, «Наука», Л., 1967, стр. 162.
85. W. Drent, Collig. Int. CNRS, 1970, № 182, 91.
86. К. С. Мингалеева, Л. А. Тамм, В. Н. Чистоклеров, А. А. Петров, Ж. общ. химии, 44, 103 (1974).
87. C. J. Jameson, H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys., 44, 1214 (1964).
88. J. R. Van Wazer, C. F. Callis, J. N. Shoolery, R. C. Johnes, J. Am. Chem. Soc., 78, 5715 (1956).

89. H. S. Gutowsky, J. Larman, Там же, 87, 3815 (1965).
90. Б. И. Ионин, Ж. общ. химии, 38, 1659 (1968).
91. А. И. Разумов, С. В. Ялымова, Ю. Ю. Самитов, В. В. Москва, Т. В. Зыкова, Г. Ф. Названова, Р. А. Салахутдинов, Химия и применение фосфорорганических соединений, Тр. V конф. «Наука», М., 1974, стр. 318.
92. J. M. Murray, R. Schmitzer, E. Grundemann, H. Teichmann, J. Chem. Soc., B, 1971, 1714.
93. Э. С. Козлов, Е. Н. Гайдамака, Теор. и эксперим. химия, 8, 420 (1972).
94. E. Fluck, Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganische Chemie, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1963.
95. Б. И. Ионин, Докт. дисс., ЛТИ им. Ленсовета, 1970.
96. C. W. N. Supter, A. A. Foxton, J. Read, A. J. Vogel, J. Chem. Soc., 1964, 430.
97. С. С. Вацанов, Успехи химии, 37, 778 (1968).
98. Е. А. Красильникова, Н. А. Москва, А. И. Разумов, Ж. общ. химии, 39, 216 (1969).
99. А. И. Разумов, Б. Г. Лиорбер, Т. В. Зыкова, Там же, 40, 1704 (1970).
100. R. G. Kostyanowsky, V. V. Jakshin, S. L. Zimont, Tetrahedron, 24, 2995 (1968).
101. Р. Г. Костяновский, В. В. Якишин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 478.
102. Н. А. Разумова, Докт. дисс., ЛТИ им. Ленсовета, 1971.
103. Е. Н. Цветков, М. И. Кабачник, Д. И. Лобанов, Теор. и эксперим. химия, 1, 729 (1965).
104. Е. Н. Цветков, М. И. Кабачник, Д. И. Лобанов, Там же, 2, 458 (1966).
105. Е. Н. Цветков, Д. И. Лобанов, Л. А. Изосенкова, М. И. Кабачник, Ж. общ. химии, 40, 500, 2383 (1970).
106. Е. А. Jakovleva, E. N. Tsvetkov, D. I. Lobanov, A. J. Sntenstein, M. I. Kabachnik, Tetrahedron, 25, 1165 (1969).
107. J. B. Lambert, G. F. Jackson, D. C. Mueller, J. Am. Chem. Soc., 90, 6401 (1968).
108. E. A. V. Ebsworth, C. Gieleswell, G. M. Shedrick, J. Chem. Soc., A, 1969, 352.
109. R. D. Baechler, K. Mislow, J. Am. Chem. Soc., 92, 3090 (1970).
110. J. B. Lambert, G. F. Jackson, D. C. Mueller, J. Am. Chem. Soc., 92, 3093 (1970).
111. Чжан-Жун-Юй, Химия и применение фосфорорганических соединений, Тр. II конф., М., 1962, стр. 310.
112. D. J. Peterson, H. R. Hays, J. Org. Chem., 30, 1939 (1965).
113. D. J. Peterson, Там же, 31, 950 (1966).
114. А. Н. Пудовик, Успехи химии, 23, 575 (1954).
115. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Ю. М. Поликарпов, К. С. Юдина, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1584.
116. Д. И. Лобанов, Е. Н. Цветков, Е. В. Салтанова, Е. А. Яковлева, А. Н. Шатенштейн, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2050.
117. Е. А. Яковлева, Г. Г. Исаева, М. М. Махаматханов, А. Н. Жидкова, Е. Н. Цветков, М. И. Кабачник, А. Н. Шатенштейн, Ж. общ. химии, 40, 1626 (1970).
118. М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков, Чжан-Жун-Юй, Там же, 32, 3340 (1962).
119. D. Seyterth, Progr. Inorg. Chem., 31, 950 (1966).
120. W. E. Parham, R. F. Motter, J. Am. Chem. Soc., 81, 2146 (1959).
121. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, «Мир», М., 1965, стр. 89.
122. А. Е. Арбузов, ЖРФХО, 42, 549 (1910).
123. А. Е. Арбузов, Избранные труды, АН СССР, М., 1952, стр. 226.
124. А. Д. Дивинский, М. И. Кабачник, В. В. Сидоренко, ДАН СССР, 60, 999 (1948).
125. Н. И. Ризположенский, В. Д. Акамсин, Изв. АН СССР, ОХН, 1969, 370.
126. А. И. Разумов, Е. А. Красильникова, Н. А. Москва, Т. В. Зыкова, Р. А. Салахутдинов, Ж. общ. химии, 41, 1498 (1971).
127. Г. В. Орлова, Канд. дисс., КХТИ им. С. М. Кирова, Казань, 1973.
128. Р. Пирсон, И. Зонастаг, Успехи химии, 38, 1223 (1969).
129. С. А. Шевелев, Там же, 39, 1773 (1970).
130. А. Е. Арбузов, К. В. Никоноров, ДАН СССР, 62, 75 (1948).
131. В. Д. Акамсин, Н. И. Ризположенский, Там же, 168, 867 (1966).
132. Е. А. Красильникова, А. М. Потапов, А. И. Разумов, Ж. общ. химии, 38, 609, 1098, 1101 (1968).
133. Б. А. Арбузов, Н. И. Ризположенский, М. А. Зверева, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 179.
134. А. М. Потапов, Канд. дисс., КХТИ им. С. М. Кирова, Казань, 1967.
135. А. М. Потапов, Е. А. Красильникова, А. И. Разумов, С. Ю. Байгильдина, Ж. общ. химии, 40, 546 (1970).
136. Е. А. Красильникова, А. М. Потапов, А. И. Разумов, Там же, 38, 1556 (1968).
137. Е. А. Красильникова, А. И. Разумов, И. М. Старшов, Г. В. Орлов, М. И. Старшов, Л. И. Сергеечева, Там же, 45, 1898 (1975).
138. T. Nakabajashi, J. Tsurugi, S. Kawamura, T. Kitao, M. Ui, M. Nose, J. Org. Chem., 31, 4174 (1966).
139. A. G. Parker, H. Kharasch, Chem. Rev., 59, 383 (1953).

140. H. E. Ulmer, L. C. D. Groenweghe, L. Maier, J. Inorg. Nucl. Chem., 20, 82 (1961).
141. Е. А. Красильникова, А. М. Потапов, А. И. Разумов, Ж. общ. химии, 37, 1409, 2365 (1967).
142. Е. А. Красильникова, Т. В. Зыкова, А. И. Разумов, И. М. Старшов, Г. В. Орлова, М. И. Старшов, Р. А. Салахутдинов, Ж. общ. химии, 43, 1701 (1973).
143. В. В. Москва, Г. Р. Названова, Т. В. Зыкова, А. И. Разумов, Р. А. Салахутдинов, Ж. общ. химии, 42, 314 (1972).
144. В. К. Хайруллин, М. А. Васянина, Г. В. Дмитриева, А. Н. Пудовик, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2767.
145. А. О. Визель, В. К. Крупнов, Б. А. Арбузов, Там же, 1972, 181.
146. A. J. Burn, S. J. G. Cadogan, J. Chem. Soc., 1961, 5532.
147. H. Teichmann, C. Hilgetag, Chem. Ber., 96, 1454, 1465 (1963).
148. Л. В. Нестеров, А. Я. Кессель, Ю. Ю. Самитов, А. А. Мусина, Химия и применение фосфорорганических соединений, Тр. IV конф., «Наука», М., 1972, стр. 261.
149. H. Teichmann, G. Hilgetag, Angew. Chem., 79, 1077 (1967).
150. A. J. Burn, I. J. G. Cadogan, H. N. Moulden, J. Chem. Soc., 1961, 5542.
151. И. В. Муравьев, Б. И. Котович, V Всесоюз. конф. по химии фосфорорганических соединений, Тезисы докладов, М., 1972, стр. 140.
152. В. Д. Акамсин, Н. И. Ризположенский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 493.
153. Д. Минич, Н. И. Ризположенский, В. Д. Акамсин, О. А. Раевский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 876.
154. Н. И. Ризположенский, В. Д. Акамсин, Там же, 1968, 1398.
155. J. F. Allen, O. H. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 77, 2871 (1955).
156. G. Schrader, Пат. ФРГ 954244 (1956); С. А., 53, 11305 (1959).
157. G. Schrader, Пат. ФРГ, 1058046 (1959); С. А., 55, 13319 (1961).
158. Е. А. Красильникова, Н. А. Москва, А. И. Разумов, Ж. общ. химии, 40, 2765 (1970).
159. А. И. Разумов, Е. А. Красильникова, Н. А. Москва, Т. В. Зыкова, Л. А. Чемоданова, Там же, 41, 2402 (1971).
160. А. И. Разумов, Е. А. Красильникова, Н. А. Москва, Т. В. Зыкова, Р. М. Салахутдинов, Там же, 41, 1498 (1971).
161. Е. А. Красильникова, Н. А. Москва, А. И. Разумов, Г. В. Штатнова, Там же, 41, 1502 (1971).
162. Н. А. Москва, Канд. дисс., КХТИ им. С. М. Кирова, Казань, 1970.
163. Е. А. Красильникова, А. И. Разумов, Г. В. Орлова, Н. А. Москва, Там же, 42, 2578 (1972).
164. О. А. Реутов, Теоретические основы органической химии, Изд-во МГУ, 1964.
165. А. Н. Несмеянов, М. Н. Кабачник, Ж. общ. химии, 25, 41 (1955).
166. N. Kornblum, R. Brawn, J. Am. Chem. Soc., 85, 1359 (1963); 86, 2681 (1964).
167. Э. Илиэл, в кн. Пространственные эффекты в органической химии, ИЛ, М., 1960, стр. 153.
168. M. Kornblum, R. Seitrer, J. Am. Chem. Soc., 83, 3668 (1961).
169. Е. А. Красильникова, А. И. Разумов, Т. В. Зыкова, Г. В. Орлова, Ж. общ. химии, 46, 2748 (1976).
170. Е. А. Красильникова, А. И. Разумов, Е. В. Баяндина, В. Г. Заринова, Там же, 41, 1173 (1971).

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова