

У. Джолли

Синтезы неорганических соединений

Том II

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
У11

У11 **У. Джолли**
Синтезы неорганических соединений: Том II / У. Джолли – М.: Книга по Требованию, 2024. – 438 с.

ISBN 978-5-458-45250-2

Книга представляет собой очередной, второй том серии «Синтезы неорганических соединений», посвященной теоретическим основам синтеза наиболее актуальных классов неорганических соединений. Большинство изучаемых классов соединений в настоящее время приобрело важное промышленное значение. В книге рассматриваются фосфазенные соединения, соединения кремния с азотом, ортофосфорные кислоты и ортофосфаты, алкоксиды металлов, бинарные фториды, соединения платиновых металлов с фтором, соединения ксенона.

ISBN 978-5-458-45250-2

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2024
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2024

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригиналe, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

восьмичленных фосфазенов, которым посвящена большая часть гл. 1. Из этих соединений наиболее полно изучена химия систем с пятичлененными кольцами. К сожалению, подробное рентгено-

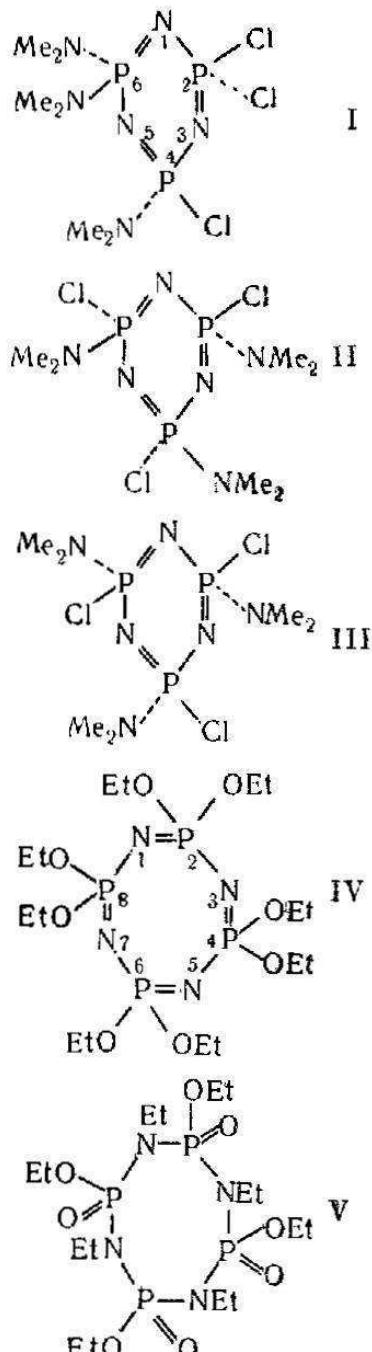


Рис. 1. Примеры номенклатуры, употребляемой в данной главе. 2,2,4-Трихлоро-4,6,6-трисдиметиламиноЗиклотрифосфазатриен (I). 2-*транс*-4,6-Трихлоро-2,4,6-трисдиметиламиноЗиклотрифосфазатриен (II). 2-*цис*-4-*цис*-6-Трихлоро-2,4,6-трисдиметиламиноЗиклотрифосфазатриен (III). Октаэтоксциклотетрафосфазатетраен (IV). 2,4,6,8-Тетраэтокси-1,3,5,7-тетраэтил-2,4,6,8-тетраоксоциклотетрафосфазан (V).

структурное исследование опубликовано только для двух соединений. Оба соединения $\text{N}_3\text{P}_3\text{F}_6$ [8] и $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ [9, 10] имеют почти плоские кольца; отклонения от плоскостности лишь слегка выходят за пределы возможных ошибок эксперимента. Соответствующие

длины связи, по-видимому, постоянны для каждого из соединений, точно так же как соответствующие углы между связями для атомов фосфора и азота. В настоящее время Мани [11] изучил некоторые производные циклотрифосфатриена со смешанными заместителями, например с геминальным дифенил-соединением $N_3P_3Ph_2Cl_4$. В этом случае отклонения от плоскостного строения выражены несколько ярче. Изменяются длины связей фосфор — азот, а также углы связей в кольце. Кажется вероятным, что это явление еще сильнее выражено в соединениях с двумя или большим числом заместителей, значительно отличающихся по свойствам, чем в приведенном выше примере. К этому типу соединений относятся некоторые аминохлорофосфазены. Отклонения от плоскостного строения более ярко выражены в тетрамерных производных. Эти отклонения делают возможным конформационный изомеризм циклофосфазенов. В настоящее время нет точных данных о таком изомеризме, хотя предполагалось, что два изомера октафенилфосфазена $N_4P_4Ph_8$ являются конформационными изомерами [12]. Конформационный изомеризм типа «лодка» энергетически невыгоден для производных циклогексана вследствие стягивающего эффекта между заместителями соседних атомов углерода, а также при «бушприт-флагшток»-взаимодействии. Этот тип изомеризма вероятен для фосфазенов, где заместители связаны только с чередующимися атомами кольца.

Следует отметить, что в общем случае соединения фосфор — азот, обсуждаемые в данном обзоре, нелегко поддаются разрыву кольца и реакциям расщепления. Исключениями являются высокотемпературные реакции полимеризации и некоторые реакции с металлогорганическими реагентами. Эта тенденция к сохранению циклических структур находится в резком противоречии с поведением соединений сера — азот, для которых очень часто наблюдают разрывы кольца и реакции расщепления [13, 14]. Прежде чем перейти к подробному изучению различных типов реакций, следует отметить некоторые общие моменты. В общем случае можно различать два типа реакций — негеминальные и геминальные (рис. 2).

В негеминальных реакциях добавляемый реагент не склонен к присоединению к атому, который уже прореагировал с такой же частицей. Прямо противоположно справедливо для геминальных реакций. Очевидно, в данном примере имеются два крайних случая, причем предполагается справедливым допущение, что все другие факторы, такие, как механизм замещения и стерические эффекты, остаются постоянными при последовательных замещениях одного атома другим. В реакциях замещения ароматических соединений *мета*- и *ортопара*-замещения могут происходить одновременно, хотя в общем случае один тип замещения преобладает. Так и в

химии фосфазенов геминальные и негеминальные замещения могут происходить одновременно. Если даже пренебречь оптическим и конформационным изомеризмом, негеминальные соединения могут существовать в *цис*- и *транс*-формах, что вносит дальнейшие усложнения. Как будет видно из дальнейшего, уже известны примеры сосуществования геминальных и негеминальных продуктов в данной реакционной смеси. Поэтому многие из предположений и рабочих

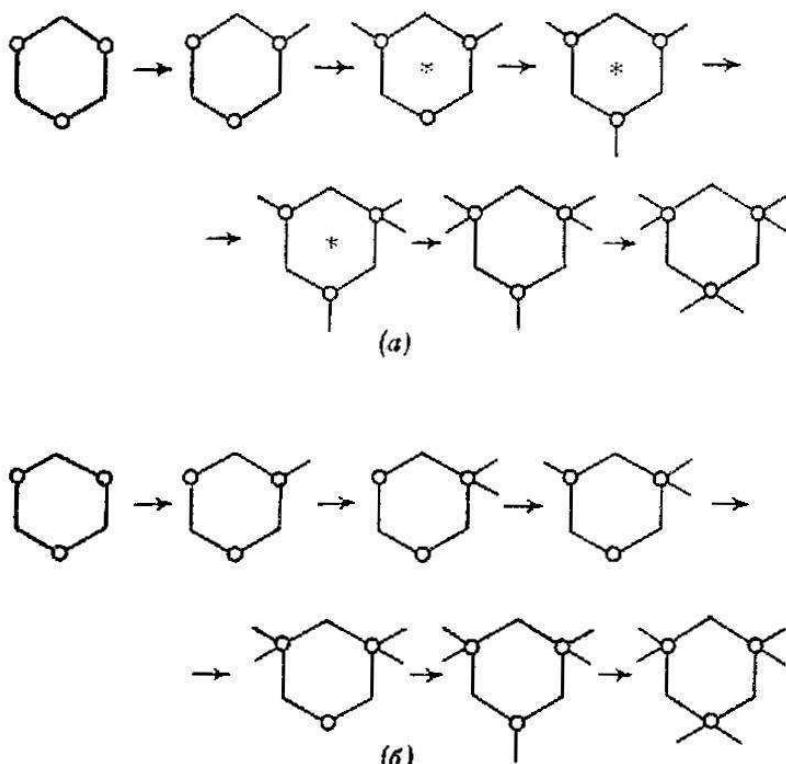


Рис. 2. Негеминальный и геминальный механизм замещения в гексахлороциклогексофосфазатриене.

а — негеминальный механизм замещения; *б* — геминальный механизм замещения.

○ атомы фосфора; / присоединяемый заместитель (атомы хлора не показаны); * возможна *цис*-*транс*-изомерия.

гипотез, выдвигаемых в данной главе, являются возможно слишком упрощенными.

Другое важное явление, которое необходимо рассмотреть здесь, это трудность сравнения реакционной способности двух или более реагентов по отношению к данному фосфазену. Примером служит реакция гексахлороциклогексофосфазатриена с двумя различными нуклеофилами A^- и B^- . Страгое сопоставление этих реакций становится невозможным после замещения первого атома хлора с образованием соединений $N_3P_3Cl_5A$ и $N_3P_3Cl_5B$ соответственно. Теперь это различные соединения и сопоставление соответствующих стадий

реакций $N_3P_3Cl_{6-n}A_n^- + A^-$ и $N_3P_3Cl_{6-n}B_n^- + B^-$ становится невозможным. Качественное рассмотрение некоторых факторов может привести к ошибочному выводу. При данных условиях реакции A^- может оказаться более реакционноспособной нуклеофильной частицей, чем B^- . Но возможно также, что влияние A^- в качестве заместителя может снизить реакционную способность остатка молекулы большие, чем влияние B^- . Должно существовать определенное соотношение нуклеофильных реакционных способностей этих двух реагентов, которое, возможно, уравновешивается ослабляющими или усиливающими реакционную способность эффектами этих двух заместителей А и В (в сочетании с возможными усложнениями процесса вследствие изменения механизма реакции). Эти обстоятельства определяют, который из двух реагентов будет легче давать полное замещение атомов хлора. Возможным примером этого является реакция тексахлороциклогексофазатриена с тиоэтоксидом или тиофеноксидом натрия в эфире [15]. Для доказательства этого исходят из предположения, что замещение первой геминальной пары атомов хлора с образованием дитио-производного $N_3P_3Cl_4(SR)_2$ протекает легче при $R=Et$, чем если $R=Ph$. Однако ослабляющий реакционную способность эффект группы SEt выше, чем группы SPh , которая с избытком уравновешивает более высокую нуклеофильную способность реагента $NaSEt$ по сравнению с реагентом $NaSPh$. Вследствие этого синтез $N_3P_3(SR)_6$ протекает в более мягких условиях при $R=Ph$, чем при $R=Et$.

На рис. 3 приведены некоторые возможные механизмы реакций, которые могут протекать при участии фосфазенов:

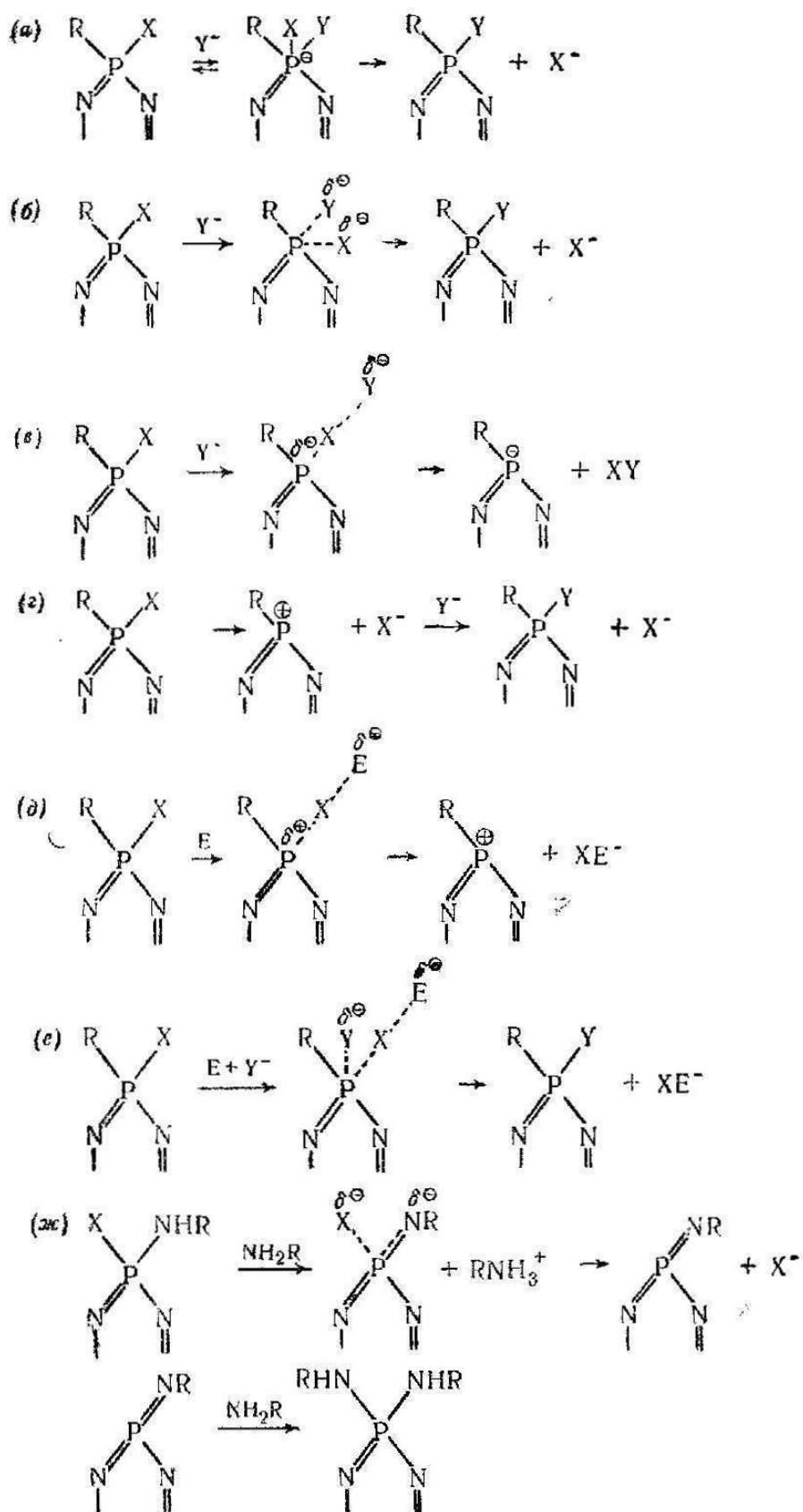
Реакция (а). Если предположить, что реакция протекает по связи с атомом фосфора, то нуклеофильная частица может образовать первое промежуточное соединение, которое затем вытесняет другой атом или радикал.

Реакция (б). Может происходить синхронное замещение типа S_N2 . Единственное доказательство последнего было получено при помощи детальных кинетических исследований в данной области [16].

Реакция (в). В реакционных механизмах (а) и (б) атом фосфора является электрофильным центром, однако может оказаться, что заместитель X, который связан с атомом фосфора, может в некоторых случаях играть роль электрофильного центра. Далее, нуклеофильное воздействие может происходить или путем образования промежуточного комплекса или путем синхронного вытеснения.

Реакция (г). Возможно, что при подходящем структурном окружении и условиях реакций может иметь место ионизация связи P—X, т. е. процесс S_N1 .

Реакция (д). Возможно электрофильное воздействие на заместитель X.



Р и с. 3. Некоторые возможные механизмы гетеролитических реакций в химии фосфазенов.

Направление воздействия не указано, и во всех случаях приведена только одна из возможных резонансных структур. Y^- может быть нейтральной или анионной группой. Особый случай представляет реакция (ж).

Реакция (*е*). Возможна комбинация электрофильного воздействия Е на X и нуклеофильного воздействия анионом Y⁻ на атом фосфора. В данном случае Е и Y⁻ могут представлять собой отдельные частицы или быть составными элементами одной частицы при бифильном механизме.

Реакция (*ж*). Нуклеофильная частица Y⁻ может отрывать протон или другую подходящую группу, присоединенную к боковой цепи. Этот механизм возможен в некоторых аминофосфазенах, содержащих группировки Р—N—H.

Доказательства некоторых из этих механизмов для моноядерных соединений фосфора были обсуждены Хадсоном [7].

Здесь следует сделать несколько общих замечаний по экспериментальной методике. Очень часто производные фосфазенов значительно сильнее адсорбируются на примесях, чем многие другие органические соединения. Поэтому для получения действительно чистых веществ часто требуется проводить до шести и более рекристаллизаций. Многие производные, так называемые масла, о которых имеются сообщения в литературе, кристаллизуются в том случае, когда они действительно чисты от примесей, но требуется время, опыт и терпение, чтобы добиться этого. В лаборатории авторов этой главы было много случаев, когда соединения оставались маслами в течение месяцев, после чего они кристаллизовались. Это явление часто обусловлено наличием продуктов с различной степенью замещения или образованием изомеров. Затруднения при проведении реакций аминолиза и аммонолиза состоят в образовании солянокислых аминофосфазенов [17, 18] (вследствие относительно высокой основности некоторых аминофосфазенов) [19, 20], которые часто принимали, и, возможно, ошибочно, за «солюбилизированные»* солянокислые амины. Этой проблемой занимались многие исследователи. Иногда допускали, что аминолиз не был полным. Проверка и процесс очистки обсуждены ниже, в разделе об аминолизе.

В каждом из последующих разделов будут обсуждены различные аспекты препаративной химии фосфазенов. В конце каждого раздела приведены препаративные примеры для иллюстрации применяемых методов и принципов синтеза.

IV. АММОНОЛИЗ И АМИНОЛИЗ ГАЛОГЕНОФОСФОРАНОВ

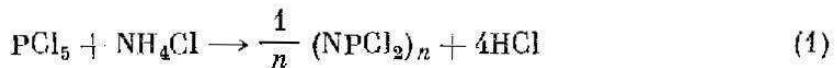
A. Хлорофосфазены

Аммонолиз галогенофосфоранов — наиболее общий и универсальный метод получения фосфазенов. В большинстве синтезов исходным материалом является пентахлорид фосфора, однако пе-

* Солюбилизация — растворение под влиянием специальных химических агентов. — Прим. ред.

табромид фосфора и его алкил- и арил-производные также привлекали внимание. Если три или более атомов галогена связаны с пятивалентным атомом фосфора, то тогда обычно образуются олигомерные циклические и линейные фосфазены. Если только два атома галогена присоединены к атому фосфора, например в дигалогенилфосфоране Ph_3PBr_2 , то тогда образуется монофосфазен (фосфинимин).

Основная реакция пентахлорида фосфора с хлористым аммонием

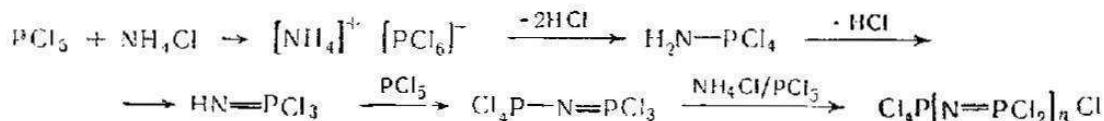


была открыта еще Стоксом [21]. Реагенты нагревали в запаянной ампуле во избежание потерь пентахлорида фосфора. Были испытаны различные другие модификации описываемого метода, но всеобщее признание нашел метод Шенка и Рёмера [22]. Этот метод предусматривает применение растворителя для пентахлорида фосфора, который инертен к хлорированию и может быть использован при температурах, способствующих оптимальному выходу. Эти температуры для циклофосфазенов лежат в интервале 120—160°. Линейные солеподобные промежуточные соединения (описанные выше в этом разделе) и монофосфазены (см. разд. IV, Г) можно получать при значительно более низких температурах. *симв*-Тетрахлорэтан $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ является наиболее широко распространенным растворителем. Пентахлорид фосфора и хлористый аммоний в молярном отношении 4:5 нагревают в этом растворителе в течение 20 час. Непрореагировавший хлорид аммония отфильтровывают, а растворитель удаляют нагреванием при 50° и 11 мм рт. ст. Вследствие высокой растворимости в углеводородах высшие члены этого ряда $[(\text{NPCl}_2)_n]$, где $n=5$ и выше] можно экстрагировать холодным бензолом с оставлением в растворе менее растворимого тримера $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ и тетрамера $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$. Другим менее эффективным методом может служить вакуумная дистилляция этого тримера или тетрамера из реакционной смеси. Соответствующие исследования были направлены на усовершенствование описанного метода с целью увеличения выхода циклических или линейных продуктов, а также их эффективного разделения. Важная работа в данной области принадлежит Лунду и сотрудникам [23]. (Более поздняя работа Бекке-Гёринга и Лера [24], посвященная синтезу, выделению и изучению структуры линейных солеподобных соединений и их разложению с образованием циклофосфазенов, обсуждена ниже.) Лучший выход циклических олигомеров получают в том случае, когда пентахлорид фосфора (2,7 моля) растворяют в горячем *симв*-тетрахлорэтане и добавляют медленно к суспензии хлорида аммония (3,3 моля) в том же растворителе

при кипячении с обратным холодильником. Эта методика обеспечивает условия, при которых в растворе не может образоваться избыток пентахлорида фосфора. Основания для этой меры предосторожности становятся более очевидными, если принять во внимание общепризнанный в настоящее время механизм образования фосфазенов, подробности о котором приведены ниже.

Гораздо большее внимание исследователей привлекали циклические хлорофосфазены вследствие их большой устойчивости и легкости очистки по сравнению с линейными хлорофосфазенами. Устойчивость циклических хлорофосфазенов к нуклеофильным воздействиям по сравнению, например, с оксихлоридом фосфора можно, по крайней мере частично, объяснить многократной связью фосфора и азота в цикле. Это приводит к возрастанию электронной плотности около атома фосфора по сравнению с оксихлоридом фосфора и делает атом фосфора более устойчивым к нуклеофильному воздействию. Более реакционноспособные линейные хлорофосфазены содержат концевые атомы фосфора, несущие формальный (резонансный) положительный заряд, и эти атомы присоединяют сильно электроотрицательные группы. Таким образом, эти атомы фосфора очень чувствительны к нуклеофильному воздействию.

Хотя ранее было установлено, что хлорофосфазены образуют гомологический ряд, немногое известно о механизме их образования и совсем ничего о возможных промежуточных соединениях. Однако этот вопрос в последние годы начал привлекать внимание исследователей. Помимо сообщений о циклических гомологах $(N\text{PCl}_2)_n$ имеются также сведения о существовании линейных соединений с открытыми цепями, на концах которых расположен хлористый водород, $\text{H}(\text{N}=\text{PCl}_2)_n\text{Cl}$ [25]. Подобные линейные продукты с остатком пентахлорида фосфора на конце $\text{Cl}_4\text{P}(\text{N}=\text{PCl}_2)_n\text{Cl}$ [23] также выдвигались в качестве примеров вторичного гомологического ряда с открытой цепью. Паддок и Сирл [2] предложили механизм образования, приведенный на рис. 4. Они получили ве-



Р и с. 4. Промежуточные соединения при образовании хлорофосфазенов, предложенные Паддоком и Сирлом.

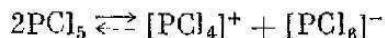
щество данного состава, но оказалось, что с ним трудно работать. Ни один из отдельных членов ряда не был выделен в чистом виде. Напротив, Бекке-Гёргингу и Коху [25] удалось выделить смесь

линейных хлорофосфазенов $H(N=PCl_2)_nCl$, где n имеет среднее значение около 11.

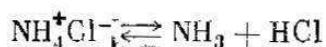
Почти в то же время Аппель с сотрудниками [26, 27] сделали открытие большой важности, установив, что 1-бromo-2,2,2-трифенилфосфазен $BrN=PPh_3$ (N -брому-производное трифенилфосфинимина) реагирует с трифенилфосфином с образованием солеподобной структуры, в которой катион обладает резонансно-стабилизованной структурой, что делает оба атома фосфора эквивалентными



Этот тип структуры по-новому освещает некоторые вопросы химии фосфазенов. Бекке-Гёргинг с сотрудниками показали, что подобные типы структуры образуются в солеподобных промежуточных соединениях при синтезе хлорофосфазена. Большое число этих соединений было выделено, изучено и была определена их структура. Механизм реакций обсуждается довольно полно в двух важных публикациях [24, 28], из которых здесь будут приведены только выдержки. Основные предположения состоят в том, что пентахлорид фосфора диссоциирует в подходящих растворителях на ионы по реакции



и что хлорид аммония диссоциирует следующим образом:



Затем предположили, что аммиак, который является нуклеофильным реагентом, действует на катион $[PCl_4]^+$ (электрофильный реагент) с образованием гипотетического 2,2,2-трихлорофосфазена $HN=PCl_3$ (трихлорофосфинимина). Последний реагирует с пентахлоридом фосфора с образованием первого соединения с солеподобной структурой, которое можно выделить (см. рис. 5). Для

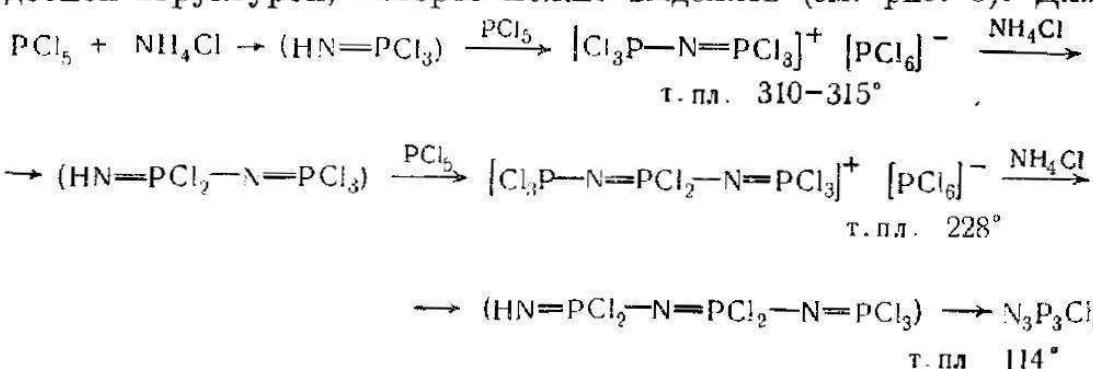
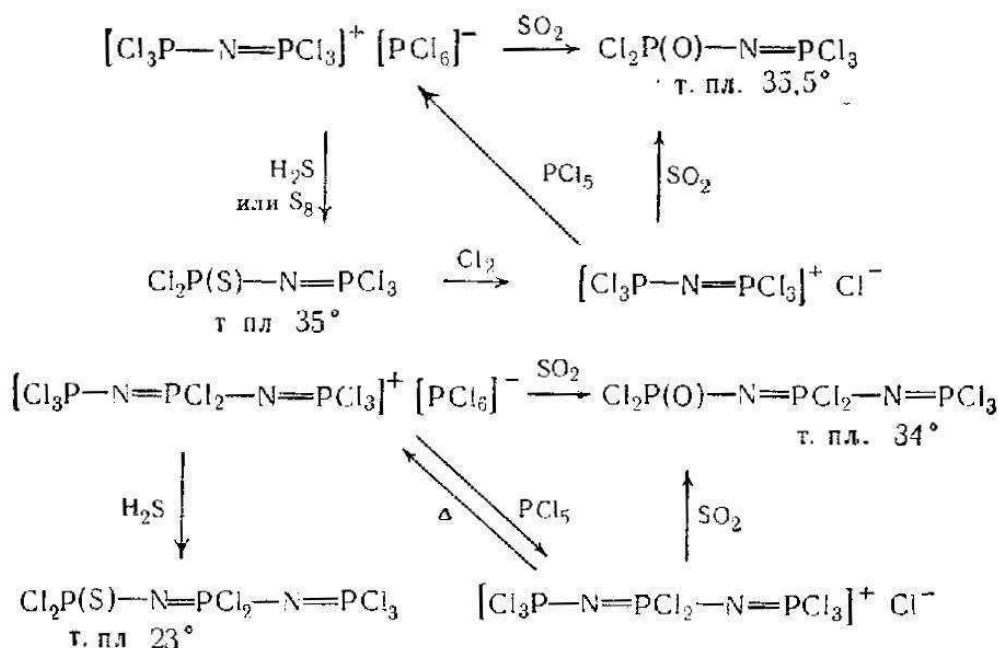


Рис. 5. Промежуточные соединения при синтезе хлорофосфазенов. В круглых скобках указаны предполагаемые соединения, которые, однако, не были выделены.

всех последующих реакций предположили, что нейтральные азотсодержащие соединения играют роль нуклеофильных, а катионные фосфорные частицы — электрофильных реагентов. Предложены различные комбинации этих реакций для объяснения природы получаемых при различных условиях.

Воздействием подходящих реагентов эти солеподобные продукты можно перевести в различные ковалентные и солеподобные соединения (рис. 6). Соединение $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})-\text{N}=\text{PCl}_3$ было также получено обработкой амидов фосфорной кислоты пентахлоридом фосфора [29]. Эти реакции обсуждены в разд. IV, Д.



Р и с. 6. Реакции линейных хлорофосфазенов.

Зная характер промежуточных соединений (рис. 5) и условия, при которых они образуются, можно получить данный хлорофосфазен в качестве преобладающего продукта реакции или, по крайней мере, увеличить его выход по сравнению с выходом при использовании неконтролируемых методов. Так, при наличии высоких концентраций реагирующих веществ, полученных из пентахлорида фосфора и хлорида аммония (которые возможны при отсутствии растворителя и проведении реакции в расплаве), выход линейных олигомеров (с примерным числом атомов фосфора в цепи 10—15) достигает ~40%. С другой стороны, относительно большой объем растворителя и медленное добавление пентахлорида фосфора к избытку хлорида аммония благоприятствуют образованию циклической тримерной структуры с возможным выходом до 63%.