

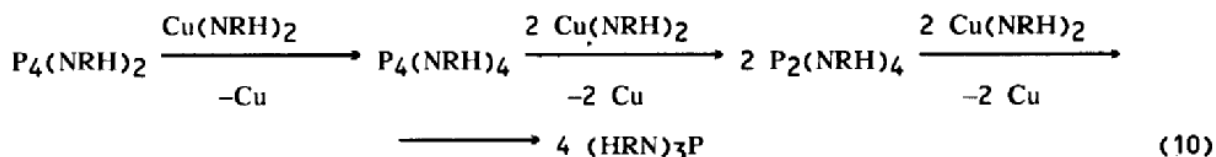
таких соединениях характеризуется химическим сдвигом в области 67—78 м. д. [4].

Можно предположить, что в лимитирующей стадии происходит присоединение к  $P_4$  одной амидогруппы.

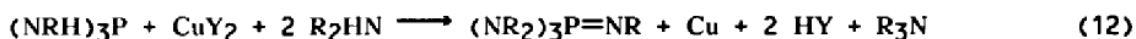
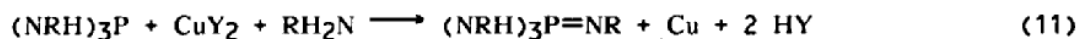
Реакция восстановления ацидоамидокомплексов меди (II) тетрафосфором до меди (0) состоит из двух этапов: внедрения  $P_4$  по связи  $Cu-NRH$  с образованием моноамидотетрафосфин-аниона  $P_4(HRN)^-$  и восстановительного сочетания амид-иона  $NRH-$  с моноамидотетрафосфин-анионом  $P_4(HRN)^-$  с выделением диамидотетрафосфина  $P_4(NRH)_2$  и металлической меди. Об участии фосфидных комплексов меди (II) в реакции окисления  $P_4$  свидетельствует положительное влияние пиридина на скорость реакций (1—6). Как известно [6], пиридин увеличивает на несколько порядков константу кислотной диссоциации координированных первичных и вторичных аминов.

Движущими силами реакции внедрения  $P_4$  по связи  $Cu-NRH$  и восстановительного сдвигания амидо- и амидополифосфиновых анионов является высокая энергия связи  $P-N$  (55 ккал/моль), которая прочнее связи  $P-P$  (50 ккал/моль), и значительный редокс-потенциал пары  $Cu(II)/Cu(I)$  в аминах (0.2 В), возрастающий при добавке пиридина.

Последующие стадии окислительного аминирования циклических диамидотетрафосфина, тетраамидотетрафосфина и линейного тетраамидодифосфина амидокомплексами меди (II) идут быстро.



Процесс окислительного аминирования  $P_4$  первичными и вторичными аминами заканчивается стадией образования триамидофосфитов (10). Последние далее подвергаются реакции окислительного иминирования.



Окислительное иминирование триамидофосфита аминами меди (II) происходит благодаря разнице в энергиях связей  $P-N$  и  $P=N$  и высокому редокс-потенциалу пары  $Cu(II)/Cu(I)$  в аминах и особенно в пиридине. Образование связи  $N=P$  под действием аминов меди (II), видимо, происходит следующим образом.

