

На первом этапе происходит внедрение  $P(HRN)_3$  по связи  $Cu-NRH$  с образованием квазифосфониевой соли. Далее восстановительное элиминирование лигандов  $RHN^-$  и  $P(NRH)_4^-$  приводит к образованию фосфорана  $P(NHR)_5$  и восстановлению  $Cu(II)$  до  $Cu(0)$ . При использовании вторичного амина  $Et_2NH$  промежуточный фосфоран  $(Et_2N)_5P$  оказался достаточно устойчивым и был хорошо виден в спектрах ЯМР  $^{31}P$ . Он дает сигнал с  $\delta_P$  в области  $-20$  м. д. (рис. 3).

На заключительном этапе фосфоран разлагается с выделением триамидофосфаоалкила и амина.

Этот механизм согласуется с известным механизмом фосфазореакций [7,8] и со свойствами производных трехвалентного фосфора [9]. Для последних характерны реакции образования пентавалентных продуктов, в которых атом фосфора одновременно формирует с субстратом либо две  $\sigma$ -, либо  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи [9]. Однако переход  $P-N \rightarrow P=N$  у триамидофосфитов идет труднее, чем переход  $P-O \rightarrow P=O$  у триалкилфосфитов из-за относительно небольшой разницы энергий связей  $P-N$  и  $P=N$  по сравнению с таковой для связей  $P-O$  и  $P=O$  [8].

Состояние связи  $P=N$  зависит от электроотрицательности заместителей при атомах азота и фосфора [8]. Прочность связи  $P=N$  возрастает при увеличении электроотрицательности заместителей при атоме фосфора и уменьшении электроотрицательности функциональных групп при атоме азота [8]. Образование кратной связи  $P=N$  в процессе окислительного иминирования облегчается с увеличением электронной плотности на атоме  $N$  амина и снижением электронной плотности на атоме  $P$ .

Так, скорость окислительного иминирования соединений трехвалентного фосфора натрийхлорамидами зависит как от природы фосфорсодержащего соединения, так и от природы углеводородного радикала натрийхлорамида [8]. Замещение хлора в треххлористом фосфоре на ароксилы уменьшает скорость реакции, в некоторых случаях весьма значительно [8], а замещение хлора на алкильные и арильные остатки заметного влияния на скорость реакции не оказывает [8]. Отсюда следует, что окислительное иминирование триамидофосфитов аминами меди (II) наблюдается благодаря присутствию органических радикалов, увеличивающих электронную плотность на атоме азота.

### Экспериментальная часть

Фосфазосоединения анализировали методом спектроскопии ЯМР  $^{31}P$  (спектрометр Bruker WP-80), амины — методом газовой хроматографии (хроматограф модели 3700), амины меди (II) — методами ИК (спектрометр Specord IR-75) и УФ спектроскопии (спектрометр EPS-3T).

Спектры ЯМР  $^{31}P$  продуктов записывали после восстановления  $Cu(II)$  до  $Cu(I)$  сульфитом натрия, осаждения меди (I) иодидом калия и отделения осадка солей меди (I). После такой обработки раствор не содержал парамагнитных частиц.

Хроматографический анализ проводили с использованием пламенно-ионизационного детектора и колонок, заполненных несиланизированным хроматоном, пропитанным ПЭГ-20М (7%) и NaOH (1%). ИК спектры аминов меди (II) снимали в вазелиновом масле после удаления избытка аминов и пиридина.

Редокс-потенциалы измеряли милливольтметром рН-673М. Концентрацию  $Cu(II)$  в ходе опыта находили потенциометрическим методом. Потенциал пары  $Cu(II)/Cu(I)$  измеряли устройством, состоящим из платинового и каломельного электродов со шлифом в качестве электролитического ключа.

Фосфор промывали толуолом при комнатной температуре, затем растворяли в сухом толуоле при 320 К. Газы ( $Ar$ ,  $O_2$ , воздух) осушали  $CaCl_2$ . Соли  $CuCl_2$  и  $CuY_2$  сушили при 390 К, изредка растирая. Амины ( $C_5H_5N$ ,  $Et_2NH$ ,  $PhCH_2NH_2$ ,  $C_5H_{11}N$ ,  $C_6H_{13}N$ ) очищали перегонкой над металлическим натрием.