

На правах рукописи

**БОГДАНОВА**  
**Мария Владимировна**

**ПРИСОЕДИНЕНИЕ РЕДКИХ PH-КИСЛОТ  
К ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ АЛКЕНАМ И АЛКИНАМ**

Специальность 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук



Иркутск – 2006

Работа выполнена в Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского  
Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель

доктор химических наук, профессор  
Гусарова Нина Кузьминична

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор  
Тимохин Борис Васильевич

доктор химических наук  
Левковская Галина Григорьевна

Ведущая организация

Иркутский государственный  
технический университет

Защита состоится 24 октября 2006 года в 9 часов на заседании диссертационного совета Д 003.052.01 при Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского СО РАН по адресу: 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН (ИрИХ СО РАН).

Автореферат разослан

22 сентября 2006 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета д.х.н.



Тимохина Л. В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Присоединение РН-кислот к кратным связям представляет собой один из наиболее эффективных и атом-экономных подходов к формированию Р-С связи и синтезу важных фосфорорганических соединений. В то же время эти реакции наиболее глубоко и всесторонне исследованы пока только на примере диорганилфосфитов (реакция Пудовика), тогда как фосфины и фосфинхалькогениды, имеющие РН-функции, вовлечены в реакции с алкенами и алкинами явно недостаточно.

Особенно фрагментарно описаны эти реакции для функциональных алкенов и алкинов, например, для высокореакционноспособных и доступных виниловых эфиров, винилсульфидов, винилсульфоксидов, винилсульфонов, фенилпропинонитрила, нитрилов  $\alpha,\beta$ -ацетиленовых  $\gamma$ -гидроксикислот, химия которых успешно развивается в ИрИХ СО РАН. Гидрофосфинирование и гидрохалькогенофосфорилирование этих ненасыщенных соединений (ближайших производных ацетилена) РН-кислотами открывает новые перспективы для синтеза функциональных третичных фосфинов и фосфинхалькогенидов, широко востребованных в качестве полидентных лигандов для создания металлокомплексных катализаторов нового поколения, специальных комплексообразующих растворителей, антипиренов, люминофоров, материалов для нелинейной оптики, координирующих растворителей для получения наночастиц и др.

Следует отметить, что до недавнего времени такие базовые РН-кислоты, как первичные и вторичные фосфины и фосфинхалькогениды, оставались труднодоступными и дорогими соединениями. Разработанные в ИрИХ СО РАН новые удобные методы их синтеза прямым фосфорилированием красным фосфором или фосфином органилгалогенидов, электрофильных алкенов и оксирана в гетерогенных высокоосновных средах типа гидроксид щелочного металла – полярный негидроксильный растворитель (ДМСО, ГМФА) или щелочной металл – *трет*-алканол – жидкий  $\text{NH}_3$  создали реальные возможности для активного использования этих РН-кислот в фосфорорганическом синтезе.

Данная работа, выполненная на стыке двух фундаментальных разделов органической химии (химии ацетилена и химии фосфора), проводилась в рамках проекта СО РАН № 8 “Прямые реакции ацетилена, его замещенных, производных, а также других электрофилов с элементарным фосфором и РН-кислотами в присутствии сверхосновных и металлокомплексных катализаторов: дизайн полидентных хиральных лигандов, фоторецепторов, люминофоров, нелинейно-оптических материалов, экстрагентов, флотореагентов, антипиренов”. Отдельные разделы работы были поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (проект 04-03-32045), Президиумом СО РАН (междисциплинарный интеграционный проект СО РАН № 153), вошли в цикл работ, отмеченных Лаврентьевским конкурсом молодежных проектов СО РАН (грант № 48), а также выполнялись при государственной поддержке ведущих научных школ (грант № НШ-2241.2003.3).

**Цель работы.** Изучение закономерностей реакций активированных алкенов и ацетиленов с РН-кислотами (фосфин, вторичные фосфины и фосфинхалькогениды) и разработка на основе этих реакций удобных методов синтеза ранее не известных или труднодоступных функциональных третичных фосфинов и фосфинхалькогенидов.

**Научная новизна и практическая значимость работы.** На примере доступных виниловых эфиров, винилсульфидов, винилсульфоксидов, ненасыщенных сульфонов, акролеина, а также фенилпропионитрила и гидроксипентинонитрила получены новые данные о закономерностях образования связи С-Р с участием кратных связей и таких редких РН-кислот, как фосфин, вторичные фосфины и фосфинхалькогениды, и о комплементарности этих реагентов.

Показано, что электрофильные алкены (ненасыщенные сульфоксиды и сульфоны) и алкины (фенилпропионитрил и гидроксипентинонитрил) взаимодействуют с вторичными фосфинами и фосфинхалькогенидами по схеме нуклеофильного присоединения, тогда как электрононасыщенные двойные связи виниловых эфиров и винилсульфидов присоединяют фосфин и вторичные фосфинхалькогениды в условиях радикального иницирования. В результате разработаны удобные, технологичные, атом-экономные и экологически безопасные (“green”) методы синтеза новых функциональных третичных фосфинов и фосфинхалькогенидов, в том числе, ненасыщенных и хиральных.

Обнаружено, что гидротрифосфорилирование акролеина и его замещенных вторичными фосфинсульфидами протекает хемоспецифично только по карбонильной группе с образованием ненасыщенных третичных гидроксифосфинсульфидов.

Получена первая информация о реакционной способности карбанионов, генерируемых из 1,2-дизамещенных этанов, содержащих вицинальный фрагмент с атомами фосфора и серы разной валентности. Показано, что реакции амида натрия с трис[2-(фенилтио)этил]фосфиноксидом (синтезирован из фенилвинилсульфида и фосфина) и с дифенил[2-(фенилсульфинил)этил]фосфиноксидом (получен гидрофосфорилированием винилфенилсульфоксида дифенилфосфиноксидом) включают генерирование карбанионов, стабилизированных фосфорильной группой, которые далее элиминируют органилтиолат- или бензолсульфенат-анионы, образуя, соответственно, тривинил- или винилдифенилфосфиноксиды - высокорекционноспособные строительные блоки для органического синтеза.

**Апробация работы и публикации.** Результаты настоящей работы были представлены на международной научно-технической конференции “Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Реактив – 2004” (Уфа, 2004), на VII научной школе-конференции по органической химии (Екатеринбург, 2004), на конференции молодых ученых СО РАН, посвященной М. А. Лаврентьеву (Новосибирск, 2004), на “XIV Conference on the Chemistry of Phosphorus Compounds” (Kazan, 2005), на VIII научной школе-конференции по органической химии (Казань, 2005) и на IX международной школе-семинаре “Люминесценция и лазерная физика” (Иркутск, 2005).

По материалам диссертации за период аспирантуры опубликованы 11 статей и тезисы 5 докладов.

**Объем и структура работы.** Работа изложена на 117 страницах машинописного текста. Первая глава (литературный обзор) посвящена анализу известных данных о нуклеофильных и радикальных реакциях вторичных фосфинхалькогенидов с алкенами и ацетиленами; вторая глава - изложение и обсуждение результатов собственных исследований; необходимые экспериментальные подробности приведены в третьей главе. Завершается рукопись выводами и списком литературы (151 ссылка).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Нуклеофильное присоединение РН-кислот к активированным алкенам

#### 1.1. Реакция винил- и дивинилсульфоксидов с вторичными фосфинсульфидами

На примере бис(2-фенилэтил)- и бис[2-(2-пиридил)этил]фосфинсульфидов (1, 2), которые легко получают из соответствующих вторичных фосфинов и элементарной серы, нами было проведено гидротифосфорилирование винилсульфоксидов вторичными фосфинсульфидами.

Поскольку *P,S*-амбидентные ди(органил)фосфинсульфиды могут существовать в двух таутомерных формах:

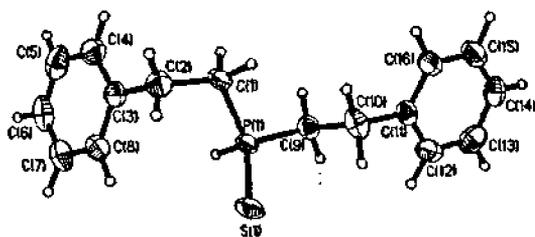
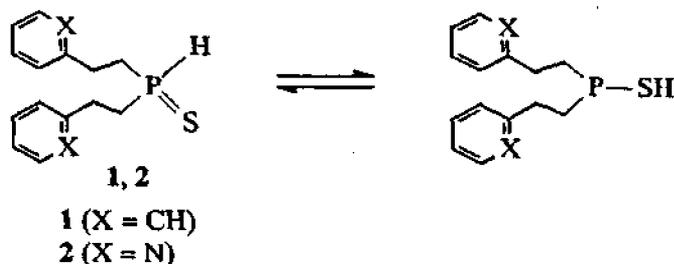
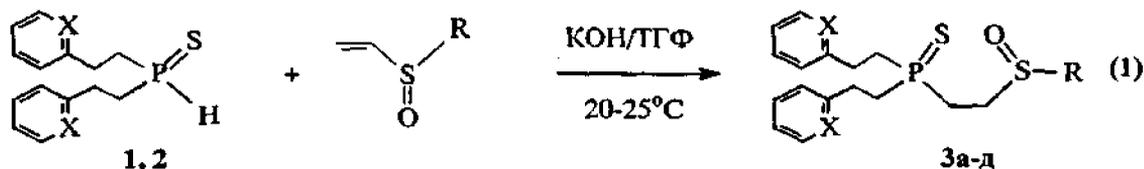


Рис. 1. Молекулярная структура бис(2-фенилэтил)фосфинсульфида 1

мы, используя методы РСА, ИК-, УФ- и мультядерной ЯМР спектроскопии, на примере бис(2-фенилэтил)фосфинсульфида (1), показали, что атом фосфора в представленных здесь вторичных фосфинсульфидах является четырехкоординированным независимо от их фазового состояния (кристалл, раствор).

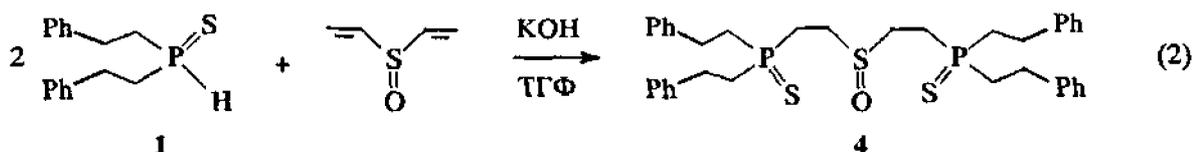
Это подтверждается и реакционной способностью данных соединений. Так, вторичные фосфинсульфиды в системе КОН - ТГФ при комнатной температуре в течение 1 ч реагируют с органилвинилсульфоксидами, давая хемо- и региоселективно бис(2-органилэтил)-[2-(органил(сульфинил)этил)фосфинсульфиды 3а-д с выходом 62-86% (после перекристаллизации из гексана).



Фосфин- сульфид	X	R	Аддукт	Выход (%)
1	CH	Et	3а	72
1	CH	Pr	3б	86
1	CH	Bu	3в	65
1	CH	Ph	3г	69
2	N	Ph	3д	62

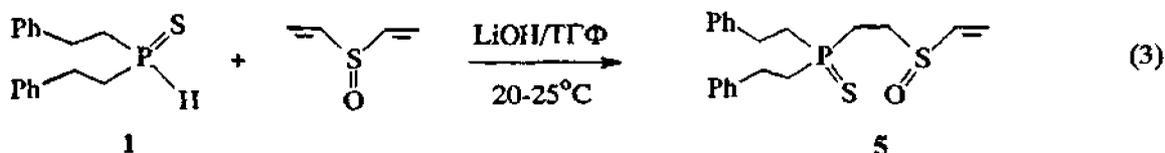
Без KOH, а также в радикальных условиях (в присутствии ДАК, при нагревании в течение 1 ч) гидротииофосфорилирование винилсульфоксидов практически не происходит, что подтверждает нуклеофильный характер этой реакции.

Дивинилсульфоксид легко и исчерпывающе присоединяет две молекулы фосфинсульфида **1** в присутствии KOH (ТГФ, комнатная температура, 1 ч) с региоспецифичным образованием ди{2-[ди(2-фенилэтил)тиофосфорил]этил}сульфоксида (**4**) с выходом 83%.



С использованием эквимольных количеств исходных реагентов и при медленном добавлении раствора фосфинсульфида **1** в ТГФ к системе дивинилсульфоксид – KOH – ТГФ основным продуктом реакции также является диаддукт **4**, доля моноаддукта составляет всего 20% (данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$ ).

Замена KOH на более слабое основание – LiOH позволила значительно повысить селективность процесса моноприсоединения фосфинсульфида **1** к дивинилсульфоксиду и получить {2-[ди(2-фенилэтил)тиофосфорил]этил}винилсульфоксид (**5**) с препаративным выходом 60%.

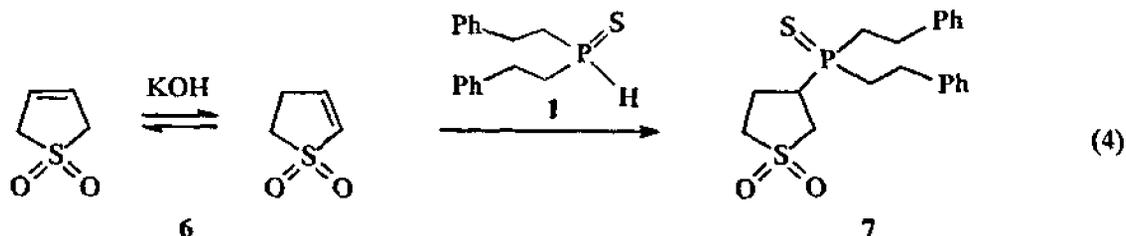


### 1.2. Реакция ненасыщенных сульфонов с вторичными фосфинсульфидами

С целью расширения препаративных возможностей реакции нуклеофильного присоединения РН-кислот к активированным двойным связям, а также для получения новых представителей фосфорсодержащих тетрагидротииофенов, мы впервые изучили реакцию

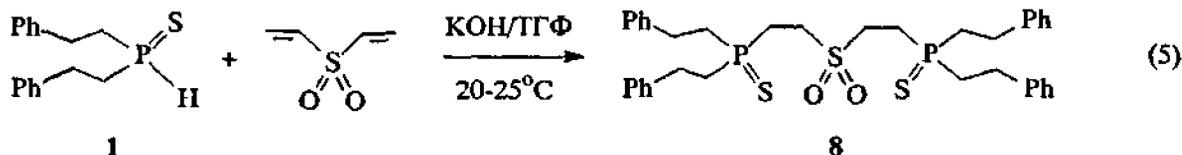
3-тиолен-1,1-диоксида (6) с вторичными фосфинсульфидами на примере фосфинсульфида 1.

Оказалось, что в мягких условиях (45-50°C, 1 ч, КОН - ДМСО) бис(2-фенилэтил)фосфинсульфид (1) способен присоединяться к тиолену 6 хемо- и региоспецифично, образуя 3-[(2-дифенилэтил)тиофосфорил]тетрагидро-1H-тиофен-1,1-дион (7) с препаративным выходом 72%.



Продуктов гидротиофосфорилирования 3-тиолен-1,1-диоксида (6) SH-таутомером фосфинсульфида 1 в реакционной смеси не обнаружено. Без КОН, а также в условиях радикального инициирования (65°C, 6 ч, ДАК) при прочих равных условиях гидротиофосфорилирование тиолена 6 не происходит, что подтверждает нуклеофильный характер этой реакции, протекающей, вероятно, через более электрофильный изомер, образующийся за счет прототропного сдвига двойной связи в дигидротиофеновом кольце.

Дивинилсульфон также в присутствии КОН (ТГФ, комнатная температура, 1 ч) реагирует с двумя молекулами бис(2-фенилэтил)фосфинсульфида (1), образуя ди{2-[ди(2-фенилэтил)тиофосфорил]этил}сульфон (8) с выходом 85%.

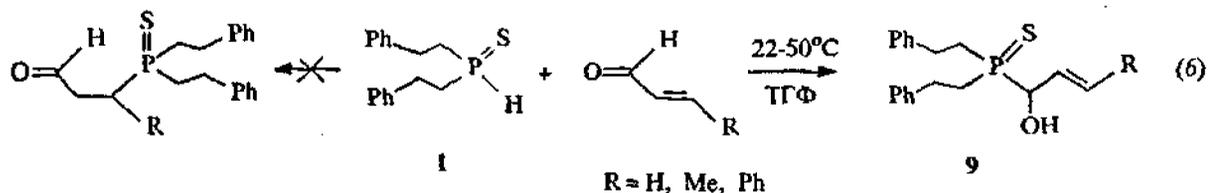


Замена КОН на LiОН не привела к получению продуктов моноприсоединения. В результате образовалась смесь фосфорсодержащих соединений (данные ЯМР <sup>31</sup>P), среди которых, вероятно, присутствует моноаддукт, о чем свидетельствуют данные спектра ЯМР <sup>1</sup>H этой смеси.

### 1.3. Хемоселективное присоединение вторичных фосфинсульфидов к акролеину и его замещенным

При взаимодействии бис(2-фенилэтил)фосфинсульфида (1) с α,β-ненасыщенными альдегидами можно было ожидать появления продуктов присоединения как по карбонильной, так и по двойной углерод-углеродной связи. Установлено, что в некаталитических условиях, при комнатной температуре или небольшом нагревании до 50°C, присоединение вторичных фосфинсульфидов происходит хемоспецифично по карбонильной

группе с образованием 1-[бис(2-фенилэтил)тиофосфорил]-3-органил-2-пропен-1-олов **9** с выходом до 87%.



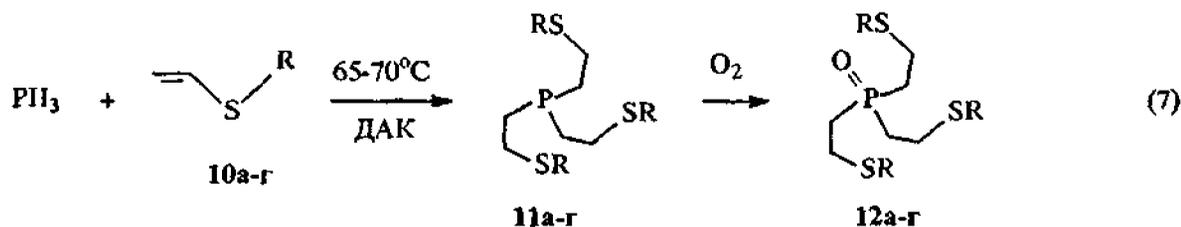
Гидротниофосфорилирование протекает практически с полной конверсией (97-100%) исходных реагентов.

## 2. Радикальное присоединение РН-кислот к алкенам

### 2.1. Реакция фосфина с винилсульфидами

Впервые осуществлена реакция доступных органилвинилсульфидов **10а-г** с фосфином, протекающая в условиях радикального инициирования региоспецифично с образованием *анти*-Марковниковских аддуктов. Процесс реализуется при пропускании фосфина, генерируемого в виде фосфино-водородной смеси из красного фосфора и гидроксида калия в водно-толуольной среде, через раствор винилсульфида в диоксане при температуре 65-70°C в присутствии ДАК.

Основные продукты реакции - трис[2-(органилтио)этил]фосфины **11а-г** (идентифицированы в реакционной смеси методом ЯМР  $^{31}\text{P}$ : сигналы при  $-27 + -28$  м. д.) легко окисляются кислородом воздуха при их выделении и очистке на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , образуя с выходом 56-83% соответствующие трис[2-(органилтио)этил]фосфиноксиды **12а-г**, которые являются удобными моделями vicinalных систем для изучения способности атомов серы и фосфора стабилизировать соседний карбанион.

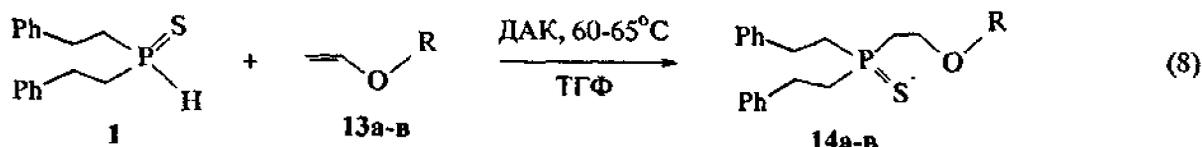


R = Et(**a**), Pr(**б**), Bu(**в**), Ph(**г**)

### 2.2. Присоединение вторичных фосфинсульфидов к виниловым эфирам

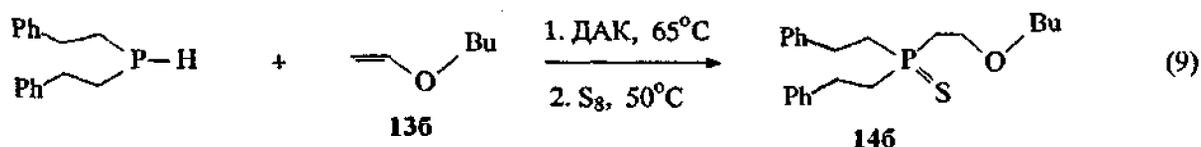
С целью получения новой информации относительно реакционной способности РН-кислот с непредельными соединениями и для расширения синтетического потенциа-

ла этих реакций мы, на примере фосфинсульфида **1**, изучили гидротиофосфорилирование алкилвиниловых эфиров **13а-в** вторичными фосфинсульфидами. Оказалось, что этот процесс протекает в присутствии ДАК (60-65°C, 5 ч, ТГФ) хемо- и региоспецифично с образованием 2-алкоксиэтил(ди-2-фенилэтил)фосфинсульфидов **14а-в** с выходом 92-98%.



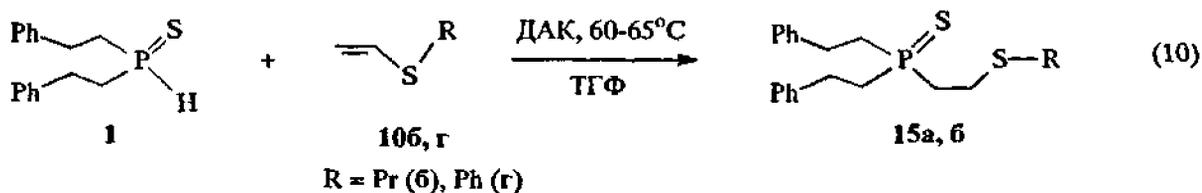
R = Et (а), Bu (б), *i*-Bu (в)

Соединение **14б** было получено также встречным синтезом из бутилвинилового эфира (**13б**) и бис(2-фенилэтил)фосфина с последующим окислением полученного третичного фосфина элементарной серой.



### 2.3. Присоединение вторичных фосфинхалькогенидов к винилсульфидам

Взаимодействие бис(2-фенилэтил)фосфинсульфида (**1**) с органилвинилсульфидами **106, г** протекает региоселективно в присутствии радикального инициатора (ДАК) при нагревании реакционной смеси до 60-65°C в течение 5 ч, давая органилтиоэтил[бис(2-фенилэтил)]фосфинсульфиды **15а, б** с высоким выходом (82-89%).



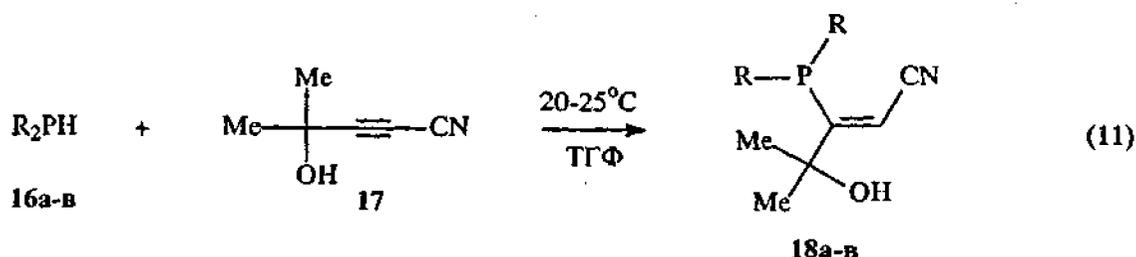
Диорганилфосфиноксиды, а именно дифенил- и бис(2-фенилэтил)фосфиноксиды, в аналогичных условиях оказались менее реакционноспособными. Так, конверсия исходных вторичных фосфиноксидов в реакциях с пропил-, бутил- и фенилвинилсульфидами составила в случае с дифенилфосфиноксидом 100% за 5-18 ч, выходы целевых продуктов при этом достигли лишь 46-56%; а в случае с бис(2-фенилэтил)фосфиноксидом – 81-98% за 25 - 210 ч, выходы целевых продуктов 29-51%.

При этом образуются побочные соединения, представляющие собой продукты дальнейшего окисления исходных фосфиноксидов.

### 3. Присоединение РН-кислот к алкинам

#### 3.1. Взаимодействие вторичных фосфинов с 4-гидрокси-4-метил-2-пентинонитрилом

Дибутил-, бис(2-фенилэтил)- и бис[2-(2-пиридил)этил]фосфины (16а-в) регио- и стереоселективно присоединяются к 4-гидрокси-4-метил-2-пентинонитрилу (17) при комнатной температуре в ТГФ, образуя диорганилфосфино-4-гидрокси-4-метил-2-пентенонитрилы 18а-в Z-конфигурации с выходом 80-85%.



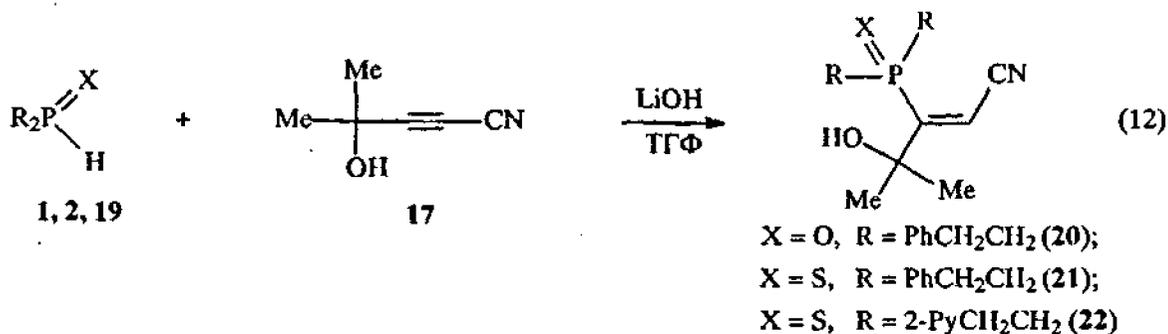
R = Bu (а), PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (б), 2-РyCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (в)

Структура и конфигурация соединений подтверждены их химическими превращениями, а также ЯМР спектроскопией.

В отличие от большинства третичных фосфинов, окисление фосфинов 18а-в протекает медленно, что связано, вероятно, с уменьшением электронной плотности на атоме фосфора благодаря сопряжению его неподеленной электронной пары с двойной углерод-углеродной связью и далее – с нитрильной группой.

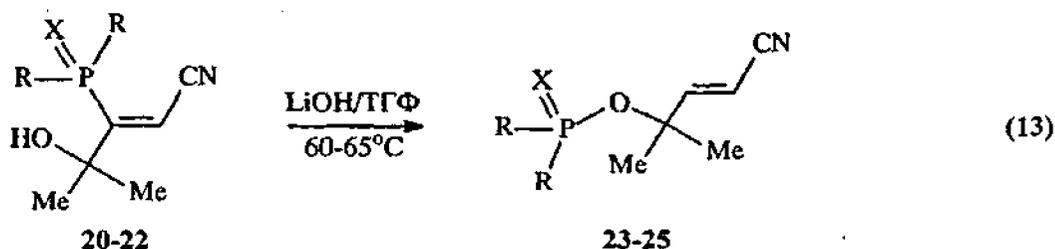
#### 3.2. Реакция вторичных фосфиноксидов и -сульфидов с 4-гидрокси-4-метил-2-пентинонитрилом: присоединение и перегруппировка аддуктов

На примере бис(2-фенилэтил)фосфиноксида (19), а также бис(2-фенилэтил)- и бис[2-(2-пиридил)этил]фосфинсульфидов (1, 2) мы впервые показали возможность вовлечения в реакцию с 4-гидрокси-4-метил-2-пентинонитрилом (17) вторичных фосфинхалькогенидов. В отличие от вторичных фосфинов 16а-в (11), последние взаимодействуют с ацетиленом 17 только в присутствии основания (LiOH - ТГФ, 28-30°C), образуя стереоселективно диорганилфосфорил- 20 и диорганилтиофосфорил-4-гидрокси-4-метил-2-пентенонитрилы 21, 22 Z-конфигурации.

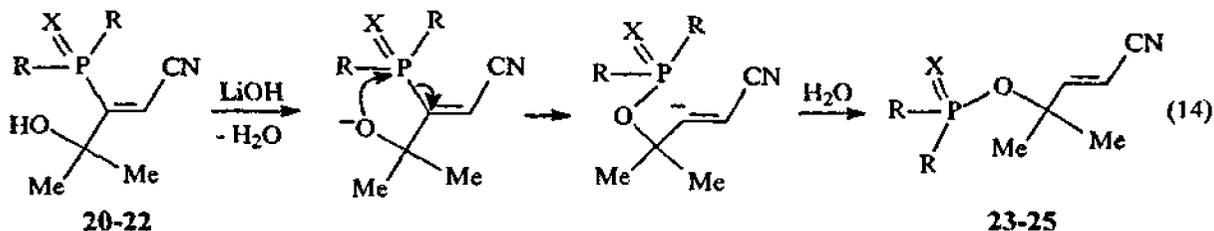


В данном процессе более реакционноспособными оказались вторичные фосфин-сульфиды **1, 2**: аддукты **21, 22** были получены за 2.5-3 ч с высоким выходом (89-92%), в то время как с участием фосфинооксида **19** реакция протекает в течение 22 ч с выходом **20** 80%.

Обнаружено, что синтезированные диорганилфосфорил- **20** и диорганилтиофосфорил-4-гидрокси-4-метил-2-пентенонитрилы **21, 22** при длительном нагревании (60-65°C, 25 ч) в системе LiOH – ТГФ перегруппировываются в (*E*)-3-циано-1,1-диметил-2-пропенилдиорганилфосфинат **23** и *O*-[(*E*)-3-циано-1,1-диметил-2-пропенил]диорганилфосфинотгоаты **24, 25**.



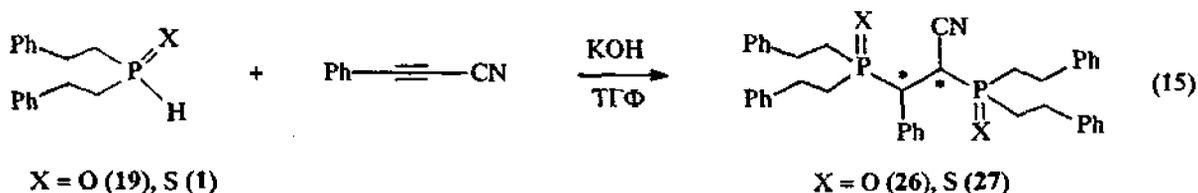
В отсутствие LiOH данная перегруппировка не наблюдается, что позволяет предположить следующую схему ее протекания: генерирование алкоксид-аниона под действием основания, внутримолекулярное нуклеофильное замещение у атома фосфора с образованием карбаниона, нейтрализация последнего водой.



С этой схемой согласуется факт образования алкенов **23-25** *E*-конфигурации.

### 3.3. Реакция вторичных фосфиноксидов и -сульфидов с 3-фенил-2-пропионитрилом

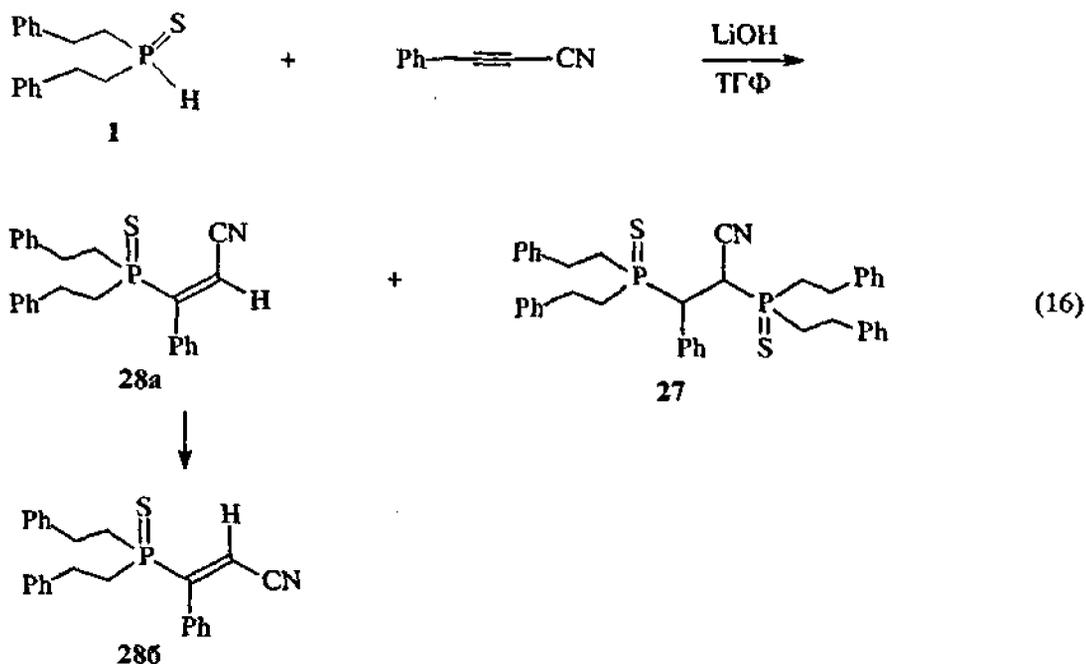
На примере бис(2-фенилэтил)фосфиноксида (19) и -сульфида (1) мы обнаружили факт неожиданного двойного нуклеофильного  $\alpha,\beta$ -присоединения вторичных фосфинхалькогенидов к 3-фенил-2-пропионитрилу, взятых в соотношении 2 : 1, протекающего в системе КОН - ТГФ и приводящего к 2,3-бис(дифенилэтилфосфорил)- и 2,3-бис(дифенилэтилтиофосфорил)-3-фенилпропанонитрилам (26, 27).



В данном процессе более реакционноспособным оказался бис(2-фенилэтил)фосфинсульфид (1). С его участием реакция протекает при комнатной температуре за 1 ч с выходом 50%, в то время как аддукт 26 был получен с выходом 47% при нагревании реакционной смеси до 60-62°C в течение 6 ч.

Следует отметить, что в присутствии КОН взаимодействие бис(2-фенилэтил)фосфинхалькогенидов 19, 1 и фенилцианоацетилена является хемо- и регио-селективным.

В менее основных условиях в системе LiOH - ТГФ реакция 3-фенил-2-пропионитрила и бис(2-фенилэтил)фосфинсульфида (1) при их соотношении 1 : 1 дает смесь моноаддукта - Z-(3)-(дифенилэтилтиофосфорил)-3-фенил-2-пропенонитрила (28a) и диаддукта 27 с выходом 34 и 17%, соответственно.



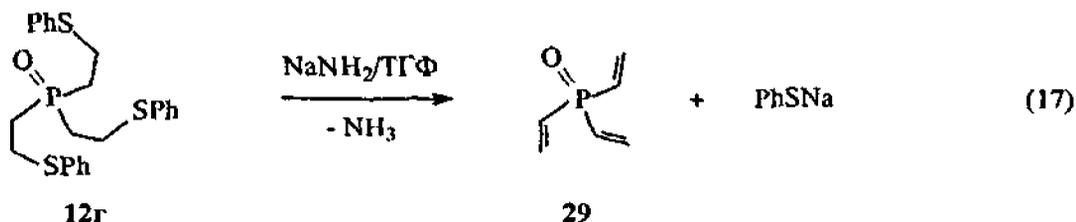
Z-(3)-(Дифенилэтилтиофосфорил)-3-фенил-2-пропенонитрил (28a) со временем при комнатной температуре частично переходит в соответствующий E-изомер 28b.

#### 4. Генерирование карбанионов на основе вицинальных систем с атомами серы и фосфора разной валентности

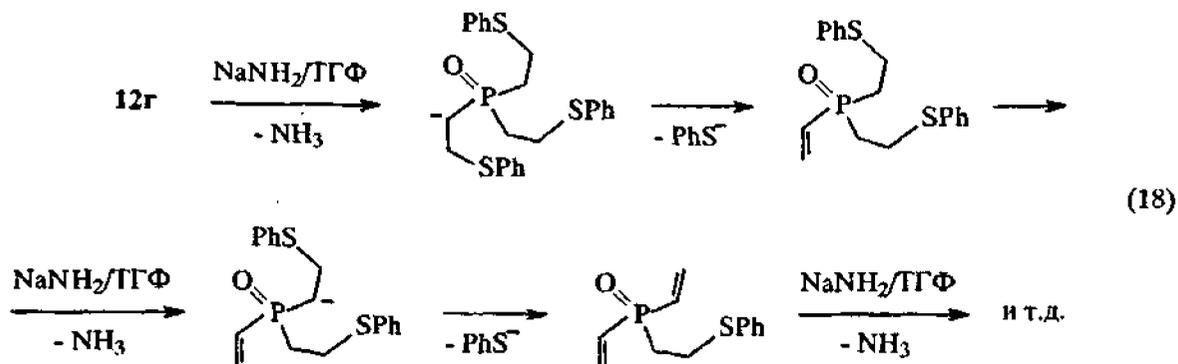
##### 4.1. Получение тривинилфосфиноксида

На примере трис[2-(фенилтио)этил]фосфиноксида (12r), легко синтезируемого из доступного винилфенилсульфида (10r) и элементарного фосфора, получены данные о реакционной способности карбанионов, генерируемых в вициальном фрагменте (O)PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S.

Обнаружено, что трис[2-(фенилтио)этил]фосфиноксид (12r) реагирует с амидом натрия (60-65°C, TGF), образуя с хорошим выходом ранее труднодоступный тривинилфосфиноксид (29) – высокореакционноспособный синтон и перспективный сшивающий агент для получения негорючих материалов.



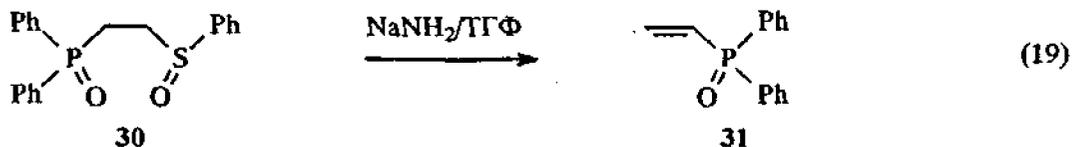
Реакция протекает, очевидно, через первоначальное генерирование фосфорилстабилизированных карбанионов, которые далее элиминируют фенолтиолат-анионы с образованием тривинилфосфиноксида (29).



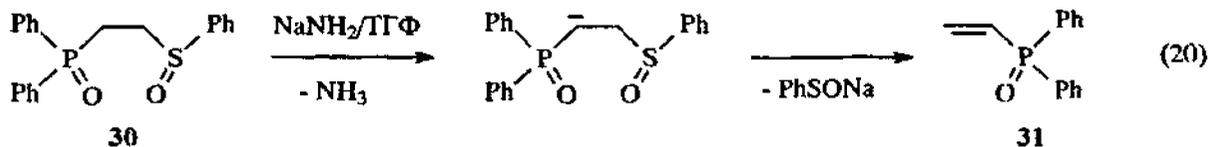
На основе реакции трис[2-(фенилтио)этил]фосфиноксида (12г) с сильными основаниями разработан новый удобный подход к синтезу тривинилфосфиноксида, а также получена первая фундаментальная информация о характере стабилизации карбанионов, генерируемых в вицинальном фрагменте с атомами фосфора и серы разной валентности.

#### 4.2. Синтез винил(дифенил)фосфиноксида

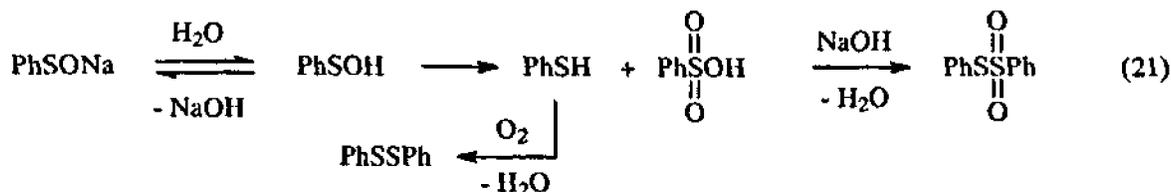
Оказалось, что дифенил[2-(фенилсульфинил)этил]фосфиноксид (30) реагирует с амидом натрия (60-65°C, ТГФ), образуя с хорошим выходом (55%) винил(дифенил)фосфиноксид (31).



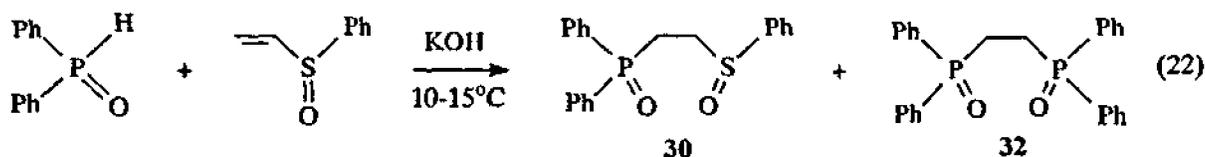
Реакция, вероятно, протекает, как и в случае фосфиноксида 12г, через первоначальное генерирование фосфорилстабилизированных карбанионов, которые затем элиминируют бензолсульфенат-анион, давая винилфосфиноксид 31.



Об этом косвенно свидетельствует обнаружение в реакционной смеси с помощью масс-спектрометрии дифенилдисульфида и *S*-фенилбензолсульфониоата. Их образование можно объяснить схемой, включающей окислительно-восстановительное превращение бензолсульфеновой кислоты в тиофенол и бензолсульфиновую кислоту (с участием влаги воздуха), взаимодействие которых приводит к сульфониоату, а окисление тиофенола на воздухе дает дисульфид.



Исходный фенилсульфенилфосфиноксид **30** был получен с выходом 80% путем присоединения дифенилфосфиноксида к винилфенилсульfoxиду в присутствии KOH при 10-15°C. В качестве побочного продукта (выход 5%) идентифицирован 2-(дифенилфосфорил)этил(дифенил)фосфиноксид (**32**).



Проведение этой реакции при более высокой температуре (25-45°C) приводит к повышению выхода дифосфиноксида **32** до 20%. Последний образуется, вероятно, в результате нуклеофильного присоединения вторичного фосфиноксида к винилфосфиноксиду **31**, который генерируется из фенилсульфенилфосфиноксида **30** под действием KOH.

Этот результат является еще одним подтверждением преимущественного образования фосфорилстабилизированных карбанионов, генерируемых в вицинальном фрагменте O=SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P=O под действием оснований.

## ВЫВОДЫ

1. Исследованы закономерности взаимодействия некоторых редких PH-кислот с функциональными алкенами и алкинами, протекающего, в зависимости от условий реакции, природы кратной связи и фосфорилирующего агента, по схеме нуклеофильного или радикального присоединения и приводящего к ранее труднодоступным или неизвестным функциональным третичным фосфинам и фосфинхалькогенам.
2. Амбидентные вторичные фосфинсульфиды реагируют с электрофильными ненасыщенными сульфоксидами и сульфонами в присутствии гидроксидов щелочных

металлов регио- и хемоселективно как *P*-центрированные нуклеофилы, образуя функциональные третичные фосфинсульфиды с сульфинильными или сульфонильными фрагментами в  $\beta$ -положении – перспективные полиидентные хемилабильные лиганды, комплексообразователи, специальные растворители.

-Гидротифосфорилирование винилсульфоксидов протекает в мягких условиях (комнатная температура, КОН) практически с количественным образованием бис(2-органилэтил)[2-(органилсульфинил)этил]фосфинсульфидов.

-Дивинилсульфоксид и дивинилсульфон в присутствии КОН легко присоединяют две молекулы вторичного фосфинсульфида, образуя региоспецифично бис[2-(диорганилтиофосфорил)этил]сульфоксиды и -сульфоны с высоким выходом.

-По схеме нуклеофильного присоединения протекает также реакция вторичных фосфинсульфидов с 3-тиолен-1,1-диоксидом в системе КОН – ДМСО, давая 3-[(2-дифенилэтил)тиофосфорил]тетрагидро-1*H*-тиофен-1,1-дион.

3. На примере фосфина и вторичных фосфинсульфидов показано, что электрононасыщенные двойные связи виниловых эфиров и винилсульфидов присоединяют РН-функции в условиях радикального инициирования с образованием *анти*-Марковниковских аддуктов.

-Гидрофосфинирование винилсульфидов фосфином, генерируемым из элементарного фосфора в системе КОН – толуол – Н<sub>2</sub>О, гладко протекает в присутствии ДАК (65-70°С) при атмосферном давлении с региоселективным образованием трис[2-(органилтио)этил]фосфинов, которые легко окисляются кислородом воздуха до соответствующих фосфиноксидов.

-В условиях радикального инициирования (ДАК, 60-65°С) виниловые эфиры и винилсульфиды присоединяют вторичные фосфинсульфиды региоселективно, образуя с высоким выходом *анти*-Марковниковские аддукты – новые функциональные представители третичных фосфинсульфидов с алкокси- и алкилтиогруппами.

4. Вторичные фосфины реагируют с 4-гидрокси-4-метил-2-пентинонитрилом регио- и стереоселективно при комнатной температуре без катализатора, образуя *Z*-изомеры диорганилфосфино-4-гидрокси-4-метил-2-пентенонитрилов – потенциальные амфифильные лиганды, содержащие гидрофобные заместители и полярные гидроксильную и акрилонитрильную функции.
5. Нуклеофильное присоединение вторичных фосфиноксидов и фосфинсульфидов к 4-гидрокси-4-метил-2-пентинонитрилу протекает в присутствии гидроксида лития регио- и стереоселективно и приводит к соответствующим моноаддуктам *Z*-конфигурации.
6. На примере бис(2-фенилэтил)фосфиноксида и -сульфида был обнаружен факт неожиданного двойного нуклеофильного  $\alpha,\beta$ -присоединения вторичных фосфинхалькогенидов к 3-фенил-2-пропинонитрилу (КОН – ТГФ), приводящего к 2,3-бис(дифенилэтилтиофосфорил)- и 2,3-бис(дифенилэтилтиофосфорил)-3-фенилпропанонитрилам.
7. Получена первая информация о карбанионах, генерируемых под действием силь-

ных оснований из 1,2-дизамещенных этанов, синтезируемых на основе PII-кислот, винилсульфидов и винилсульфоксидов и содержащих вицинальный фрагмент с атомами фосфора и серы разной валентности.

-Обнаружено, что реакция амида натрия с трис[2-(фенилтио)этил]фосфиноксидом включает генерирование карбанионов, стабилизированных фосфорильной группой, которые далее элиминируют фенилтиолат-анионы с образованием ранее труднодоступного тривинилфосфиноксида - перспективного сшивающего агента для получения негорючих материалов и высокореакционноспособного строительного блока для органического синтеза.

-Дифенил[2-(фенилсульфинил)этил]фосфиноксид реагирует с амидом натрия, образуя винилдифенилфосфиноксид, что также свидетельствует о первоначальном генерировании фосфорилстабилизированного карбаниона.

**Основные результаты диссертационной работы изложены  
в следующих публикациях:**

1. Gusarova N. K., Ivanova N. I., Bogdanova M. V., Malysheva S. F., Belogorlova N. A., Sukhov B. G., Trofimov B. A. Atom-economic synthesis of tertiary 2-alkoxyethylphosphine sulfides // *Mendeleev Commun.* - 2004. - N 5. - P. 216-217.
2. Трофимов Б. А., Гусарова Н. К., Иванова Н. И., Коновалова Н. А., Богданова М. В., Албанов А. И., Авсеенко Н. Д., Сухов Б. Г. Хемо-, регио- и стереоселективное присоединение вторичных фосфинсульфидов к  $\alpha,\beta$ -непредельным альдегидам // *ЖОХ.* - 2004. - Т. 74, вып. 10. - С. 1748-1749.
3. Гусарова Н. К., Иванова Н. И., Богданова М. В., Синеговская Л. М., Сухов Б. Г., Копылова Л. И., Трофимов Б. А. Первый пример гидротиофосфорилирования 3-тиолен-1,1-диоксида // *ХГС.* - 2004. - № 10. - С. 1584-1586.
4. Gusarova N. K., Ivanova N. I., Bogdanova M. V., Sinegovskaya L. M., Gusarov A. V., Trofimov B. A. Atom-Economic Synthesis of Tris[2-(organylthio)ethyl]phosphine Oxides from Phosphine and Vinyl Sulfides // *Phosphorus, Sulfur, Silicon and Relat. Elem.* - 2005. - V. 180, N 7. - P. 1749-1754.
5. Arbuzova S. N., Gusarova N. K., Bogdanova M. V., Ivanova N. I., Ushakov I. A., Mal'kina A. G., Trofimov B. A. Unexpected double  $\alpha,\beta$ -addition of secondary phosphine chalcogenides to 3-phenyl-2-propynenitrile // *Mendeleev Commun.* - 2005. - N 5. - P. 183-184.
6. Gusarova N. K., Bogdanova M. V., Ivanova N. I., Chernysheva N. A., Sukhov B. G., Sinegovskaya L. M., Kazheva O. N., Alexandrov G. G., D'yachenko O. A., Trofimov B. A. Hydrothiophosphorylation of Vinyl Sulfoxides: First Examples // *Synthesis.* - 2005. - N 18. - P. 3103-3107.
7. Сухов Б. Г., Гусарова Н. К., Иванова Н. И., Богданова М. В., Кажева О. Н., Александров Г. Г., Дьяченко О. А., Синеговская Л. М., Малышева С. Ф., Трофимов Б. А. Синтез и строение бис(2-фенилэтил)фосфинселенида // *ЖСХ.* - 2005. - Т. 46, № 6. - С. 1103-1107.

8. Арбузова С. Н., Шайхудинова С. И., Гусарова Н. К., Никитин М. В., Малькина А. Г., Сухов Б. Г., Богданова М. В., Трофимов Б. А. Некаталитическое регио- и стереоселективное присоединение вторичных фосфинов к цианоацетиленовым спиртам // ЖОХ. – 2005. – Т. 75, № 4. – С. 552-553.
9. Gusarova N. K., Chernysheva N. A., Arbizova S. N., Bogdanova M. V., Ivanova N. I., Kudryavtsev A. A., Trofimov B. A. Thiol elimination from tris[2-(phenylthio)ethyl]phosphine oxide: a novel route to trivinylphosphine oxide // Mendeleev Commun. – 2006. – N 1. – P. 31.
10. Сухов Б. Г., Мальшева С. Ф., Иванова Н. И., Богданова М. В., Коновалова Н. А., Мартынович Е. Ф., Илларионов А. И., Тирский В. В., Старченко А. А., Григорьева Ю. А., Гусарова Н. К., Трофимов Б. А. Диорганилфосфинхалькогениды – новые классы фосфорорганических соединений для нелинейно-оптических сред // В сб. статей IX Международной школы-семинара “Люминесценция и лазерная физика”. Иркутск. 2005. – С. 261-263.
11. Арбузова С. Н., Куимов В. А., Коновалова Н. А., Богданова М. В., Танцырев А. П., Сухов Б. Г. Закономерности прямого фосфорилирования элементарным фосфором и РН-кислотами соединений  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизованного атома углерода // В сб. статей конференции молодых ученых СО РАН, посвященной М. А. Лаврентьеву. Новосибирск. 2004. – С. 140-144.
12. Гусарова Н. К., Иванова Н. И., Богданова М. В., Коновалова Н. А., Авсеенко Н. Д., Сухов Б. Г. Новые функциональные третичные фосфинсульфиды // XVII Международная научно-техническая конференция “Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Реактив – 2004”. Уфа. 2004. – С. 45.
13. Богданова М. В., Иванова Н. И., Гусарова Н. К. Новое в химии фосфинсульфидов // VII Молодежная научная школа-конференция по органической химии. Екатеринбург. 2004. – С. 160.
14. Иванова Н. И., Коновалова Н. А., Павлов Д. В., Богданова М. В., Дьяченко О. А., Александров Г. Г., Кажева О. Н. Некаталитическое хемоселективное присоединение вторичных фосфинсульфидов к ненасыщенным альдегидам // VIII Молодежная научная школа-конференция по органической химии. Казань. 2005. – С. 101.
15. Арбузова С. Н., Богданова М. В., Малькина А. Г., Иванова Н. И. Реакции цианоацетиленов с вторичными фосфинами и фосфинхалькогенидами // VIII Молодежная научная школа-конференция по органической химии. Казань. 2005. – С. 102.
16. Trofimov B. A., Gusarova N. K., Kazheva O. N., Ivanova N. I., Bogdanova M. V., Sukhov B. G., Alexandrov G. G., D'yachenko O. A. Secondary phosphine sulfides: structure and reactivity // XIV Conference on the Chemistry of Phosphorus Compounds. Kazan. 2005. – P. 70.

Отпечатано в ООО «Фрактал»  
г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126. Тел.: 42-28-12.  
Тираж 100 экз.  
Заказ 4377

