**Лукашев, Николай Вадимович.**

## Фосфорзамещенные нуклеофильные алкины; конкурентные реакции присоединения и циклоприсоединения соединений двух и трехкоординированного фосфора к нуклеофильным алкинам : диссертация ... доктора химических наук : 02.00.08. - Москва, 1999. - 305 с. : ил.

## Оглавление диссертациидоктор химических наук Лукашев, Николай Вадимович

ВВЕДЕНИЕ.

1. ФОСФОРЗАМЕЩЕННЫЕ АЦЕТИЛЕНЫ И КЕТЕНИЛИДЕНФОСФОРАНЫ. Краткий обзор литературы.

1.1 Фосфор(Ш)замещенные алкины.

1.2. Кетенилиденфосфораны. Методы синтеза и некоторые свойства.

2. ФОСФОР(Ш)ЗАМЕЩЕННЫЕ АЛКОКСИ- И АМИНОАЦЕТИЛЕНЫ.

2.1. Синтез алкокси- и аминоэтинилфосфинов и -фосфонитов.

2.2. Химические свойства фосфор(Ш)замещенных алкоксиацетиленов.

2.2.1. Самопроизвольная перегруппировка фосфор(Ш)замещенных алкоксиацетиленов в кетенилиденфосфораны.

2.2.2. Перегруппировка фосфор(Ш)замещенных алкоксиацетиленов в кетенилиденфосфораны под действием галоидных алкилов.

2.2.3. Формальное Р-элиминирование в алкоксиэтинилфосфинах и -фосфонитах.

2.2.4. Реакции алкоксиэтинилфосфинов с элементгалогенидами VI и IV групп.

2.2.4.1. Реакция этоксиэтинилди-трет-бутилфосфина с этансул ьфенхл оридом.

2.2.4.2.Взаимодействие фосфор(Ш)замещенных алкоксиацетиленов с триметилсилил(гермил)галогенидами. Синтез фосфор(Ш)замещенных кетенов.

2.2.4.2.1. Взаимодействие элементзамещенных алкоксиацетиленов с элементгалогенидами Ш-У групп. Краткий обзор литературы.

2.2.4.2.2. Фосфорзамещенные кетены. Краткий обзор литературы.

2.2.4.2.3. Взаимодействие фосфор(Ш)замещенных алкоксиацетиленов с триметилсилил(гермил)галогенидами. Синтез фосфор(Ш)замещенных кетенов.

2.2.5. Реакции нуклеофильных ацетиленов с галогенидами фосфора.

2.2.5.1. Образование дифосфорзамещенных кетенов.

2.2.5.2. Образование нового типа дифосфасодержащих гетероциклов.

2.2.5.3. Реакция хлорфосфинов с феноксиэтинилдиизопропилфосфином.

2.2.6. Реакции электрофильных реагентов с алкоксиэтинилфосфонитами.

2.3. Химические свойства фосфорилированных инаминов.

3. ФОСФОР(1У)ЗАМЕЩЕННЫЕ АЛКОКСИАЦЕТИЛЕНЫ.

3.1. Синтез фосфор(1У)замещенных алкоксиэтинилфосфинов.

3.2. Взаимодействие тиоокиси алкоксиэтинилфосфина с электрофильными эл ементгал о генидами.

3.2.1 Краткий обзор методов синтеза этиниловых эфиров кремния, фосфора и серы.

3.3. Реакции фосфорзамещенных алкокси- и аминоацетиленов с нуклеофильными реагентами.

3.4. Реакции этоксиэтинилфосфина с фенилазидом и нуклеофильными реагентами.

3.4.1. Доказательства образования имидов алкоксиэтинилфосфинов в реакции этоксиэтинилфосфина с фенилазидом.

3.4.2. Новая необычайно быстрая [1,5] 0,1Ч-алкил(арил)отропная перегруппировка в реакции этоксиэтинилдитрет.-бутилфосфина с фенилазидом и спиртами.

3.5. Сравнительный анализ стабильности и реакционной способности фосфор(1У)замещенных алкоксиацетиленов и ацилалкоксиацетиленов.98.

4. РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНИДОВ ТРЕХКООРДИНИРОВАННОГО ФОСФОРА С ИНАМИНАМИ.

4.1. Присоединение галогенидов фосфора к диалкилацетиленам и алкоксиацетиленам. Краткий обзор литературы.

4.2. Реакция галогенидов фосфора с аминоацетиленами. Кольчато-цепная таутомерия фосфиренов и изомерных им 2-амино-2-галогеналкенилфосфинов.

4.3. Конкурентное образование циклических и ациклических продуктов в реакциях элементогалогенидов VI группы с алкинами (краткий обзор литературы).

4.3.1. Присоединение сульфенилгалогенидов к алкинам.

4.3.2. Присоединение селенилгалогенидов к алкинам.

4.4. Строение и некоторые спектральные особенности галогенаминофосфиренов и изомерных им хлоренаминов.

4.5. Химические свойства аддуктов галогенфосфинов и инаминов.

5. ФОСФОРОТРОПНАЯ ТАУТОМЕРИЯ, СВЯЗАННАЯ С ИЗМЕНЕНИЕМ КООРДИНАЦИОННОГО ЧИСЛА АТОМА ФОСФОРА.

5.1.Кольчато-цепная таутомерия фосфорорганических соединений.

5.2 Фосфоротропная таутомерия моноокисленных производных аминодифосфинов.

5.3 Фосфоротропная таутомерия в ряду моноокисленных производных несимметричных аминоалкоксидифосфинов.

5.4 Другие примеры элементотропных таутомерных превращений, связанных с изменением координационного числа атома фосфора (краткий обзор литературы).

6. РЕАКЦИИ СОЕДИНЕНИЙ ДВУХКООРДИНИРОВАННОГО ФОСФОРА С

НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ АЛКИНАМИ.

6.1 О конкурентном образовании продуктов [2+1] и [2+2] циклоприсоединения в реакциях соединений двухкоординированного фосфора (краткий обзор литературы).

6.2 Образование 1-аза-2-фосфабутадиенов-1,3 в реакции Р-хлориминофосфина с 1-алкоксиалкинами. Синтез Х5-Р-алкенилфосфиренов.

6.3.Взаимодействие Р-хлориминофосфина с 1-диалкиламиноалкинами.

6.4. Взаимодействие трет.-бутил(фенил)иминофосфинов салкинами.

6.4.1. Образование фосфиренов и фосфетенов в реакциях соединений низкокоординированного фосфора, карбенов и алкинов (краткий обзор литературы).

6.4.2.Взаимодействие трет.-бутил(фенил)иминофосфинов с 1-алкоксиалкинами.

6.4.3.Взаимодействие трет.-бутил(фенил)иминофосфинов с 1-аминоалкинами.

6.4.4.Взаимодействие Р-трет.-бутилиминофосфина с неактивированными и электрофильными алкинами.

6.4.5.Взаимодействие Р-трет.-бутилиминофосфина с этоксиацетиленом и фосфорилированным этоксиацетиленом.

6.5. О возможности ароматической стабилизации в фосфиренах (краткий обзор литературы).

6.6. Реакции амидов иминофосфенистых кислот с алкинами.

6.7 Химические свойства Х.5-иминофосфиренов.

7. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

8. ВЫВОДЫ.