

На правах рукописи

**КОНОВАЛОВА**  
Наталья Анатольевна

**РЕАКЦИИ ВТОРИЧНЫХ ФОСФИНХАЛЬКОГЕНИДОВ  
С АЛЬДЕГИДАМИ**

Специальность 02.00.03 – органическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук



Иркутск - 2005

Работа выполнена в Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского  
Сибирского отделения Российской академии наук  
и в Забайкальском государственном педагогическом университете  
им. Н. Г. Чернышевского

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 29 ноября 2005 года в 13 часов на заседании  
диссертационного совета Д 003.052.01 по защите диссертаций на соискание  
ученой степени доктора химических наук 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 28 октября 2005 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета д.х.н.



Тимохина Л. В.

2006-4  
19048

2193053

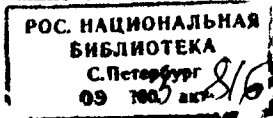
## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Третичные фосфинхалькогениды широко востребованы в настоящее время как лиганды для создания металлокомплексных катализаторов (в некоторых каталитических процессах они дают даже более высокие показатели, чем соответствующие третичные фосфины), специальные комплексообразующие растворители, экстрагенты трансурановых, редких и благородных металлов, флотореагенты, антипирены, люминофоры, ионофоры, материалы для нелинейной оптики и др. Особое внимание привлекают функциональные и хиральные фосфинхалькогениды как строительные блоки для органического синтеза и интермедиаты для получения катализаторов энантиоселективных процессов. В последние годы возрос также интерес к водорастворимым и гидрофильным фосфорорганическим лигандам (например, с гидроксильными функциями), используемым для дизайна металлокомплексных катализаторов реакций межфазного переноса.

В то же время широкое применение фосфинхалькогенидов в практике сдерживается из-за отсутствия технологичных методов их синтеза. Традиционные способы получения фосфорорганических соединений, базирующиеся на агрессивных и высокотоксичных галогенидах фосфора, образуют большое количество трудноутилизуемых кислот и фосфорсодержащих отходов. Поэтому разработка удобных, экологически безопасных методов синтеза третичных фосфинхалькогенидов, особенно, содержащих реакционноспособные функции, остается актуальной задачей.

Одним из перспективных направлений решения этой проблемы является реализация и изучение реакции нуклеофильного присоединения вторичных фосфинхалькогенидов к альдегидам, которая в идеале должна протекать со 100%-ой экономией атомов (т. е. безотходно) и приводить к образованию третичных стереогенных гидроксилсодержащих фосфинхалькогенидов. Однако до начала настоящей работы эта реакция была описана практически только на примере вторичных фосфиноксидов, тогда как потенциал их серосодержащих аналогов был задействован в данном процессе явно недостаточно. Что касается вторичных фосфинселенидов, то до начала наших исследований сведения о гидроселенофосфорилировании альдегидов в литературе отсутствовали.

Следует также отметить, что до недавнего времени вторичные фосфинхалькогениды также оставались дорогими и труднодоступными соединениями. Разработанный в лаборатории неперделных гетероатомных соединений ИРИХ СО РАН новый метод активации элементного фосфора в присутствии сверхсильных оснований открыл удобный подход к формированию С-Р связи и синтезу первич-



ных, вторичных и третичных фосфинов и фосфинхалькогенидов. Настоящая работа выполнена в рамках приоритетного направления СО РАН 16: “Направленный синтез химических соединений с заданными свойствами” (проект № 8 “Прямые реакции ацетилена, его замещенных, производных, а также других электрофилов с элементарным фосфором и РН-кислотами в присутствии сверхосновных и металло-комплексных катализаторов: дизайн полидентных хиральных лигандов, фоторецепторов, люминофоров, нелинейно-оптических материалов, экстрагентов, флотореагентов, антипиренов” (2004-2006), а также была поддержана грантом № 48 Лаврентьевского конкурса молодежных проектов СО РАН (2003-2004).

**Цель работы.** Изучение закономерностей реакций вторичных фосфиноксидов, -сульфидов и -селенидов с альдегидами различного строения, в том числе, с полифункциональными и ненасыщенными.

**Научная новизна и практическая значимость работы.** На примере доступных алифатических, ароматических, гетероароматических, этиленовых и ацетиленовых Si- и Ge-содержащих альдегидов получены новые данные о закономерностях образования С-Р связи с участием карбонильной группы и вторичных фосфиноксидов, фосфинсульфидов и фосфинселенидов. Гидрохалькогенофосфорилирование альдегидов протекает в мягких некаталитических условиях с высоким или хорошим выходом конечных аддуктов. В результате разработаны удобные, технологичные, атом-экономные и экологически безопасные (“green”) методы синтеза функциональных гидроксилсодержащих третичных фосфинхалькогенидов – высокореакционноспособных синтонов и полупродуктов, перспективных экстрагентов редкоземельных и трансурановых элементов, антипиренов, новых потенциальных материалов для микро- и оптоэлектроники, когерентной и нелинейной оптики, уникальных лигандов (в том числе, полидентных и амфифильных) для металлокомплексного катализа.

Впервые в реакцию с альдегидами вовлечены вторичные фосфинселениды, в результате чего получены новые гидроксилсодержащие третичные фосфинселениды.

С использованием метода конкурентных реакций получена принципиальная информация о сравнительной реакционной способности вторичных диорганилфосфиноксидов, -сульфидов и -селенидов по отношению к альдегидам различного строения.

Показано, что гидроксилсодержащие третичные фосфинсульфиды, полученные гидротрифосфорилированием 2-имидазол- и бензимидазолкарбальдегидов и являющиеся предшественниками оптически активных лигандов, легко образуют металлокомплексы с солями переходных металлов ( $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ).

**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 “The 7<sup>th</sup> IUPAC International Conference on the Heteroatom Chemistry” (Shanghai, 2004), на VII научной школе-конференции по органической химии (Екатеринбург, 2004), на конференции молодых ученых СО РАН, посвященной М. А. Лаврентьеву (Новосибирск, 2004), на VIII научной школе-конференции по органической химии (Казань, 2005) и на IX международной школе-семинаре “Люминесценция и лазерная физика” (Иркутск, 2005).

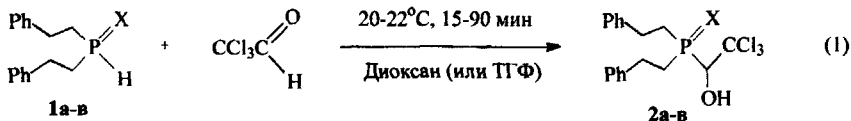
По материалам диссертации опубликованы 5 статей и тезисы 4 докладов.

**Объем и структура работы.** Работа изложена на 147 страницах машинописного текста. Первая глава (литературный обзор) посвящена анализу известных данных о реакциях вторичных фосфинхалькогенидов с альдегидами; вторая глава - изложение и обсуждение результатов собственных исследований; необходимые экспериментальные подробности приведены в третьей главе. Завершается рукопись выводами и списком литературы (136 ссылок).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Атом-экономное присоединение вторичных фосфинхалькогенидов к 2,2,2-трихлорацетальдегиду

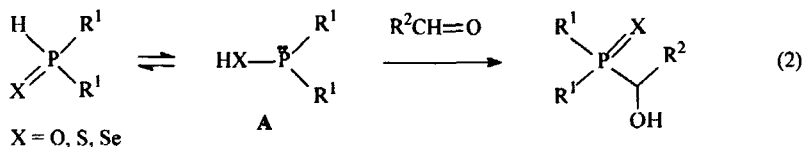
На примере бис(2-фенилэтил)фосфиноксида, -сульфида и -селенида (**1а-в**), легко получаемых окислением доступного бис(2-фенилэтил)фосфина соответственно кислородом воздуха, элементарными серой или селеном, показано, что вторичные фосфинхалькогениды **1а-в** в мягких условиях (комнатная температура, 15-90 мин, диоксан или ТГФ, аргон) количественно реагируют с 2,2,2-трихлорацетальдегидом, образуя соответствующие третичные гидроксилсодержащие фосфинхалькогениды **2а-в**.



X = O (а), S (б), Se (в)

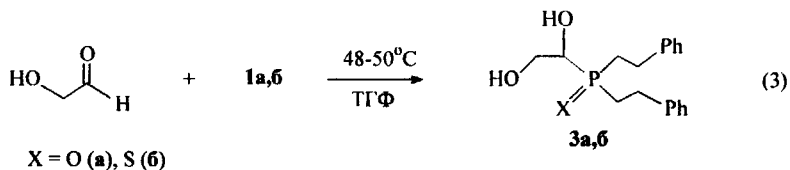
Следует отметить, что для завершения гидрофосфорилирования 2,2,2-трихлорацетальдегида фосфиноксидом **1а** требуется 15 мин, тогда как с фосфинсульфидом **1б** и фосфинселенидом **1в** эта реакция протекает за 50 и 90 мин, соответственно. Для более корректной оценки относительной реакционной способности фосфинхалькогенидов в этом процессе методом спектроскопии ЯМР <sup>31</sup>P ис-

следованы конкурентные реакции 2,2,2-трихлорацетальдегида с бис(2-фенилэтил)фосфиноксидом, бис(2-фенилэтил)фосфинсульфидом и бис(2-фенилэтил)фосфинселенидом, взятыми в мольном соотношении 3.3 : 1 : 1 : 1 (эксперимент проведен в ампуле спектрометра). За ходом реакций следили по степени уменьшения в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\delta$ ) интегральной интенсивности сигналов исходных фосфинхалькогенидов **1а-в** (31.21, 21.35 и 2.67 м. д., соответственно), а также по синхронному увеличению интегральной интенсивности сигналов образующихся гидроксифосфинхалькогенидов **2а-в** (51.38, 59.91 и 53.15 м. д., соответственно). Анализ полученных данных показал, что реакционная способность изученных вторичных фосфинхалькогенидов в условиях их взаимодействия с 2,2,2-трихлорацетальдегидом уменьшается в следующем ряду: фосфиноксид **1а** > фосфинсульфид **1б** > фосфинселенид **1в**. Этот факт может быть объяснен схемой (2), предполагающей протекание нуклеофильного присоединения вторичных фосфинхалькогенидов к альдегидам в некаталитических условиях с участием соединения **A** с трехкоординированным атомом фосфора (как более сильного нуклеофила), образование которого в случае вторичного фосфиноксида будет предпочтительнее (т. е. равновесная концентрация больше), чем при использовании соответствующих фосфинсульфида и фосфинселенида.



## 2. Гидрофосфорилирование и гидротрифосфорилирование 2-гидроксиацетальдегида

С целью расширения препаративных возможностей реакции нуклеофильного присоединения РН-кислот к карбонильной группе и синтеза новых полифункциональных третичных фосфиноксидов и фосфинсульфидов с несколькими гидроксильными группами изучено взаимодействие 2-гидроксиацетальдегида с фосфиноксидом **1а** и фосфинсульфидом **1б**, легко протекающее в некаталитических условиях при температуре 48-50°C в инертной атмосфере и приводящее к 1-[бис(2-фенилэтил)фосфорил]-1,2-этандиолу **3а** и 1-[бис(2-фенилэтил)трифосфорил]-1,2-этандиолу **3б** с препаративным выходом 75 и 61%, соответственно.



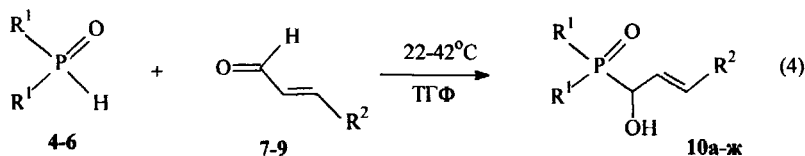
Следует отметить, что фосфиноксид **1а** в этом процессе более реакционноспособен, чем фосфинсульфид **1б**: так, практически полная конверсия фосфиноксида достигается за 9 ч, тогда как конверсия фосфинсульфида через 13 ч составляет 87%.

### 3. Хемоселективное гидрохалькогенофосфорилирование альдегидов алкенового ряда

Введение в структуру альдегидов алкенового ряда халькогенофосфорильной группы открывает широкие возможности для получения новых высокореакционноспособных строительных блоков, интермедиатов с фармакофорными группами и полифункциональных хиральных лигандов для энантиоселективных процессов. Присоединение вторичных фосфинхалькогенидов к таким алкенам, как 2-пропеналь и его замещенные, а также 3,7-диметил-2,6-октадиеналь, не было однозначным: оно могло проходить как по двойной связи, так и по углеродному атому карбонильной группы. Поэтому вопрос, какой из электрофильных центров (C=C или C=O) будет более комплементарен вторичным фосфинхалькогенидам, остался до настоящей работы открытым.

#### 3.1. Реакция вторичных фосфиноксидов с 2-пропеналем и его замещенными

Мы нашли, что вторичные дибутил-, дигексил- и бис(2-фенилэтил)фосфиноксиды (**4-6**) реагируют с 2-пропеналем (**7**), (*E*)-2-бутеналем (**8**) и (*E*)-3-фенил-2-пропсналем (**9**) в мягких условиях (22-42°C, ТГФ, аргон) хемоселективно по карбонильной группе, образуя аддукты **10а-ж** *E*-конфигурации с выходом 84-88% (табл. 1, оп. 1-7).



$\text{R}^1 = \text{Bu}$  (4),  $\text{C}_6\text{H}_{13}$  (5),  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2$  (6);  $\text{R}^2 = \text{H}$  (7),  $\text{Me}$  (8),  $\text{Ph}$  (9);  
 $\text{R}^1 = \text{Bu}$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$  (10а);  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_{13}$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$  (10б);  $\text{R}^1 = \text{Ph}(\text{CH}_2)_2$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$  (10в);  
 $\text{R}^1 = \text{Bu}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Me}$  (10г);  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_{13}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Me}$  (10д);  $\text{R}^1 = \text{Ph}(\text{CH}_2)_2$ ,  $\text{R}^2 = \text{Me}$  (10е);  
 $\text{R}^1 = \text{Ph}(\text{CH}_2)_2$ ,  $\text{R}^2 = \text{Ph}$  (10ж)

Таблица 1

Гидрофосфорилирование 2-пропеналя и его замещенных

№ опыта	Фосфин-оксид	Альдегид	Температура, °С	Время, ч	Аддукт	Выход, %
1	4	7	26-27	24	10а	86 <sup>а</sup>
2	5	7	26-27	48	10б	88 <sup>а</sup>
3	6	7	26-27	72	10в	84 <sup>а</sup>
4	4	8	22	168	10г	84 <sup>а</sup>
5	5	8	22	216	10д	86 <sup>а</sup>
6	6	8	22	360	10е	88 <sup>а</sup>
7	6	9	26-27	84	10ж	87 <sup>а</sup>
8	6	7	26-27	5	10в	48 <sup>б</sup>
9	6	8	26-27	5	10е	2 <sup>б</sup>
10	6	9	26-27	5	10ж	12 <sup>б</sup>

<sup>а</sup> Препаративный выход аддуктов. <sup>б</sup> Выход рассчитан по данным спектров ЯМР <sup>31</sup>P реакционной смеси.

Анализ данных, полученных при взаимодействии альдегидов 7-9 с бис(2-фенилэтил)фосфиноксидом в сравнимых условиях (табл. 1, оп. 8-10), свидетельствует, что наиболее активным среди этих альдегидов является пропеналь 7 (табл. 1, оп. 8), а менее активным – бутеналь 8 (табл. 1, оп. 9), что связано, по-видимому, с более высоким электрооакцепторным эффектом этенильной группы по сравнению с фенилэтенильным и 1-пропенильным фрагментами (значения констант  $\sigma^*$  Тафта понижаются в ряду:  $\text{CH}_2=\text{CH} > \text{PhCH}=\text{CH} > \text{MeCH}=\text{CH}$ ). Полученная зависимость реакционной способности альдегидов 7-9 в процессе (4) согласуется с



предложенной для гидрофосфорилирования альдегидов схемой (5), в которой стабильность переходного состояния **Б** должна также уменьшаться в указанном порядке.

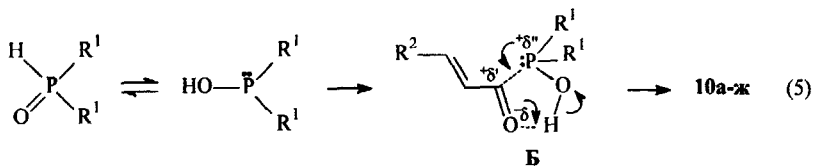
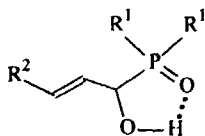


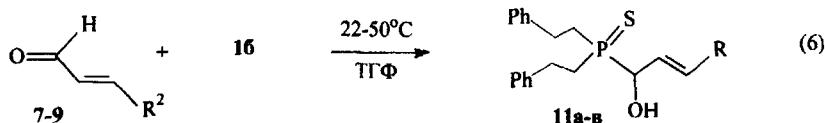
Схема (5) позволяет объяснить и различную реакционную способность вторичных фосфиноксидов. Более высокая реакционная способность диалкилфосфиноксидов связана с электронодонорным эффектом алкильных заместителей, понижающих энергию переходного состояния **Б** больше, чем в случае бис(2-фенилэтил)фосфиноксида.

Анализ ИК спектров фосфиноксидов **10a-ж** свидетельствует о наличии межмолекулярной водородной связи между фосфорильной и гидроксильной группами. Так, ИК спектры этих соединений (снятых в микрослое или с KBr) содержат широкую полосу колебаний  $\nu$  OH в области  $3000-3300\text{ см}^{-1}$ , которая сохраняется в их растворах в хлороформе при концентрации  $C < 0.1$  моль/л. Разбавление растворов приводит к уменьшению интенсивности этой полосы вплоть до полного ее исчезновения и появлению полосы с максимумом поглощения при  $3550\text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой не изменяется при дальнейшем понижении концентрации растворов. Поведение этих полос в зависимости от концентрации исследуемых растворов указывает на принадлежность полосы в области  $3000-3300\text{ см}^{-1}$  к OH-группе, участвующей в межмолекулярной водородной связи. В спектрах разбавленных растворов этих соединений присутствуют полосы поглощения групп OH, свободной ( $3590\text{ см}^{-1}$ ) и участвующей в образовании пятичленного цикла, замкнутого водородной связью ( $3545-3550\text{ см}^{-1}$ ).



### 3.2. Реакция вторичных фосфинсульфидов с 2-пропеналем и его замещенными

На примере бис(2-фенилэтил)фосфинсульфида (**16**) впервые показано, что вторичные фосфинсульфиды присоединяются к  $\alpha,\beta$ -ненасыщенным альдегидам **8**, **9** в мягких условиях (22-50°C, ТГФ, аргон) хемоселективно с образованием 1-[бис(2-фенилэтил)тиофосфорил]-3-органил-2-пропен-1-олов (**11а-в**).



R = H (**а**), Me (**б**), Ph (**в**)

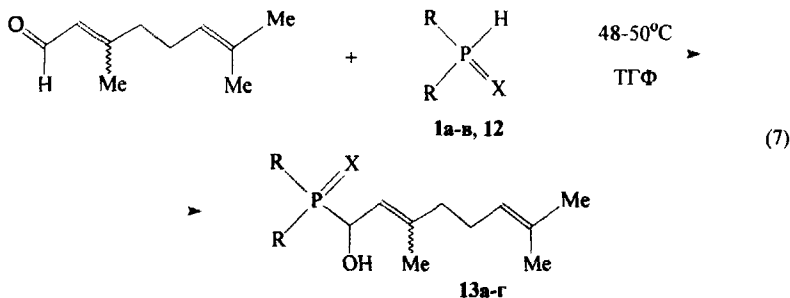
Сравнительный анализ полученных экспериментальных данных:

Альдегид	Температура, °С	Время, ч	Аддукт	Выход, %
<b>7</b>	22-24	28	<b>11а</b>	87
<b>8</b>	48-50	45	<b>11б</b>	62
<b>9</b>	48-50	40	<b>11в</b>	75

свидетельствует, что скорость реакции и выход аддуктов зависят от строения исходных альдегидов **7-9**, реакционная способность которых по отношению к вторичному фосфинсульфиду уменьшается в ряду: 2-пропеналь **7** > (*E*)-3-фенил-2-пропеналь **9** > (*E*)-2-бутеналь **8**.

### 3.3. Гидрохалькогенофосфорилирование 3,7-диметил-2,6-октадиенала

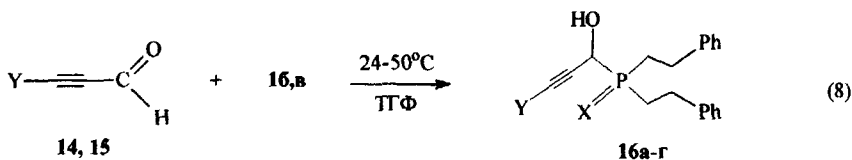
Новые полифункциональные третичные фосфинхалькогениды, содержащие диеновые фрагменты и гидроксильную группу, получены реакцией вторичных фосфинхалькогенидов с (*Z/E*)-3,7-диметил-2,6-октадиеналем (цитралем) – альдегидом природного происхождения, компонентом душистых композиций, а также основой для синтеза каротиноидов, витаминов А и Е. Хемоселективное присоединение реализуется при нагревании (48-50°C, 11-29 ч, инертная атмосфера, ТГФ) эквимольных количеств исходных реагентов, давая с высоким выходом (68-80%) аддукты **13а-г**.



R = Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, X = O (1а); R = Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, X = S (1б); R = Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, X = Se (1в);  
 R = Ph, X = O (12); R = Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, X = O (13а); R = Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, X = S (13б); R = Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,  
 X = Se (13в); R = Ph, X = O (13г)

#### 4. Хемоселективное гидрохалькогенофосфорилирование Si- и Ge-содержащих ацетиленовых альдегидов

На примере 3-(триметилсил)-2-пропиналя (14) и 3-(триэтилгермил)-2-пропиналя (15), фосфинсульфида 16 и фосфинселенида 1в продолжено изучение реакции вторичных фосфинхалькогенидов с ацетиленовыми альдегидами и показано, что гидрохалькогенофосфорилирование протекает в мягких условиях (комнатная температура или небольшое нагревание, ТГФ, инертная атмосфера) хемоселективно по карбонильной группе, образуя ранее неизвестные полифункциональные третичные гидроксифосфинхалькогениды 16а-г с этинильными и гидроксильными функциями, выход которых 75-96% (табл. 2). Возможное альтернативное присоединение фосфинхалькогенидов к электронодефицитной тройной связи в этом случае не реализуется.



Y = Me<sub>3</sub>Si (14), Et<sub>3</sub>Ge (15),

X = S, Y = Me<sub>3</sub>Si (16а); X = S, Y = Et<sub>3</sub>Ge (16б); X = Se, Y = Me<sub>3</sub>Si (16в); X = Se, Y = Et<sub>3</sub>Ge (16г)

Как следует из экспериментальных данных, 3-(триметилсилил)пропиналь **14** более активен в изучаемой реакции (8), чем 3-(триэтилгермил)-2-пропиналь **15** (табл. 2, оп. 1, 2), что находится в соответствии с литературными данными об активности этих альдегидов по отношению к *N*-, *P*- и *S*-нуклеофилам.

**Таблица 2**

Гидрохалькогенирование Si- и Ge-содержащих ацетиленовых альдегидов

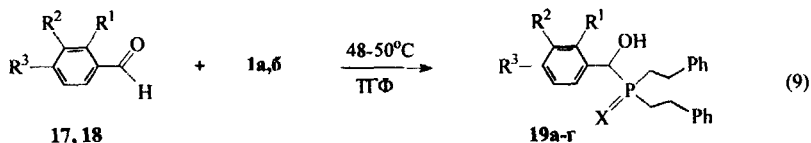
№ опыта	Фосфинхалькогенид	Альдегид	Температура, °С	Время, ч	Аддукт	Выход <sup>а</sup> , %
1	<b>1б</b>	<b>14</b>	24-25	10	<b>16а</b>	96
2	<b>1б</b>	<b>15</b>	24-25	79	<b>16б</b>	88
3	<b>1б</b>	<b>15</b>	48-50	7	<b>16б</b>	90
4	<b>1в</b>	<b>14</b>	24-25	12	<b>16в</b>	86
5	<b>1в</b>	<b>15</b>	48-50	8	<b>16г</b>	75

<sup>а</sup> Препаративный выход аддуктов. Конверсия исходных реагентов во всех опытах практически количественная.

Для получения данных об относительной реакционной способности фосфинхалькогенидов **1а-в** в изучаемом процессе исследованы их конкурентные реакции с пропиналем **14** (эксперимент проведен в ампуле спектрометра ЯМР в ТГФ при комнатной температуре и мольном соотношении исходных реагентов = 1 : 1 : 1 : 3.3, время реакции 4.5 ч). В этих условиях конверсия исходных фосфинхалькогенидов **1а-в** составила 95, 61 и 43%, соответственно, т. е. активность этих фосфинхалькогенидов в реакции с пропиналем **14** уменьшается, как и следовало ожидать (схема 2), в ряду: фосфиноксид **1а** > фосфинсульфид **1б** > фосфинселенид **1в**.

### 5. Реакция гидроксилсодержащих ароматических альдегидов с вторичными фосфинхалькогенидами

С целью синтеза новых амфифильных фосфорорганических лигандов с несколькими гидроксильными группами, востребованных для дизайна металлокомплексных катализаторов реакций межфазного переноса, а также перспективных экстрагентов и флотореагентов, нами осуществлена реакция вторичных фосфинхалькогенидов **1а,б** с 2-гидроксид- и 3,4-дигидроксидбензальдегидами (**17**, **18**).



$R^1 = \text{OH}, R^2 = R^3 = \text{H}$  (17);  $R^1 = \text{H}, R^2 = R^3 = \text{OH}$  (18);  $R^1 = \text{OH}, R^2 = R^3 = \text{H}, X = \text{O}$  (19а);  
 $R^1 = \text{OH}, R^2 = R^3 = \text{H}, X = \text{S}$  (19б);  $R^1 = \text{H}, R^2 = R^3 = \text{OH}, X = \text{O}$  (19в);  $R^1 = \text{H}, R^2 = R^3 = \text{OH}, X = \text{S}$  (19г)

Показано, что гидрофосфорилирование и гидротрифосфорилирование 2-гидроксibenзальдегидов **15**, **16** легко протекает в некаталитических условиях при температуре 48-50°C в ТГФ (аргон) и приводит к новым третичным фосфинхалькогенидам (**19а-г**) с несколькими гидроксильными функциями, препаративный выход которых 64-91% (табл. 3).

Таблица 3

Гидрохалькогенирование гидроксизамещенных бензальдегидов

№ опыта	Фосфинхалькогенид	Альдегид	Время, ч	Конверсия фосфинхалькогенида, %	Аддукт	Выход, %
1	<b>1а</b>	<b>17</b>	6	98	<b>19а</b>	91
2	<b>1б</b>	<b>17</b>	10	83	<b>19б</b>	76
3	<b>1а</b>	<b>18</b>	28	96	<b>19в</b>	71
4	<b>1б</b>	<b>18</b>	33	90	<b>19г</b>	64

Фосфиноксид **1а**, как и следовало ожидать (схема 2), в этой реакции активнее, чем фосфинсульфид **1б**, о чем свидетельствуют практически полная конверсия фосфиноксида (96-98%) за меньшее время гидрофосфорилирования, а также более высокий выход третичных фосфиноксидов (**19а,в**), чем выход соответствующих третичных фосфинсульфидов (**19б,г**) (табл. 3, оп. 1, 3 и оп. 2,4).

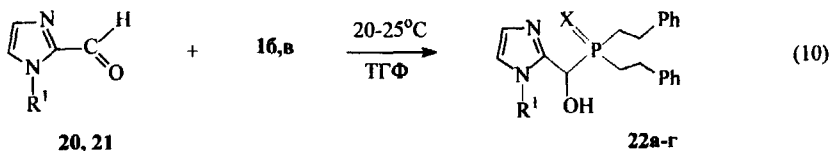
## 6. Реакция гетероароматических альдегидов с вторичными фосфинсульфидами и фосфинселенидами

Впервые осуществлена реакция альдегидов азольного ряда с вторичными фосфинсульфидами и фосфинселенидами, которые легко присоединяются к 1-органил-2-имидазол- и 1-органил-2-бензимидазолкарбальдегидам, образуя с

высоким выходом соответствующие третичные гидроксилсодержащие фосфинхалькогениды с имидазольными и бензимидазольными группами – новые классы полидентных лигандных систем, способные легко образовывать биомиметические комплексы с солями переходных металлов.

### 6.1. Гидрохалькогенофосфорилирование 1-органил-2-имидазолкарбальдегидов

Присоединение бис(2-фенилэтил)фосфинсульфида (**16**) и бис(2-фенилэтил)селенида (**1в**) к 1-органил-2-имидазолкарбальдегидам (**20**, **21**) реализуется при комнатной температуре и эквимольном соотношении реагентов в инертной атмосфере с образованием 1-бис(2-фенилэтил)-1-[2-(1-органилимидазол)-1-гидроксиметил]-фосфинхалькогенидов (**22а-г**) (выход 63-92%).

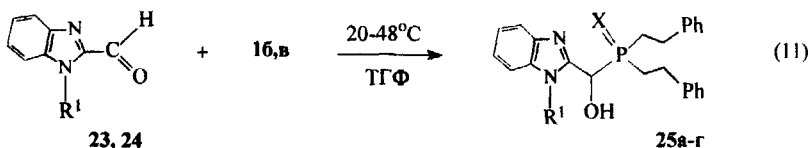


$R^1 = \text{Et}$  (**20**),  $R^1 = \text{CH}=\text{CH}_2$  (**21**);  $R^1 = \text{Et}$ ,  $X = \text{S}$  (**22а**);  $R^1 = \text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $X = \text{S}$  (**22б**);  
 $R^1 = \text{Et}$ ,  $X = \text{Se}$  (**22в**);  $R^1 = \text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $X = \text{Se}$  (**22г**)

На примере имидазолкарбальдегида **21** получена информация об относительной реакционной способности фосфинхалькогенидов **1а-в** в изучаемом процессе. Методом конкурентных реакций (эксперимент проведен в ампуле спектрометра ЯМР в ТГФ при комнатной температуре за 4.5 ч и мольном соотношении исходных реагентов **1а-в**, **21**, равном 1 : 1 : 1 : 3.3), показано, что конверсия исходных фосфинхалькогенидов **1а-в** составила 64, 42 и 94%, соответственно, т. е. активность этих фосфинхалькогенидов в данном процессе уменьшается в ряду: фосфинселенид **1в** > фосфиноксид **1а** > фосфинсульфид **1б**. Неожиданно более высокую реакционную способность фосфинселенида **1в** по отношению к соответствующим фосфиноксиду и фосфинсульфиду **1а,б** можно объяснить, по-видимому, специфическим влиянием на скорость гидроселенофосфорилирования имидазолкарбальдегидов металлического селена (выделяется в незначительных количествах при разложении относительно неустойчивого фосфинселенида), например, за счет возможного образования комплексных соединений селена с *N*-винилимидазольными фрагментами исходного и (или) конечного соединений **21**, **22г**.

## 6.2. Реакция 1-органил-2-бензимидазолкарбальдегидов с вторичными фосфинсульфидами и фосфинселенидами

Бис(2-фенилэтил)фосфинсульфид и бис(2-фенилэтил)фосфинселенид успешно реагируют с 1-этил- и 1-винил-2-бензимидазолкарбальдегидами **23**, **24** при комнатной температуре (или небольшом нагревании) и эквимольном соотношении реагентов в инертной атмосфере, образуя с препаративным выходом 65-82% соответствующие 1-бис(2-фенилэтил)-1-[2-(1-органилбензимидазол)-1-гидроксиметил]фосфинхалькогениды **25а-г**.

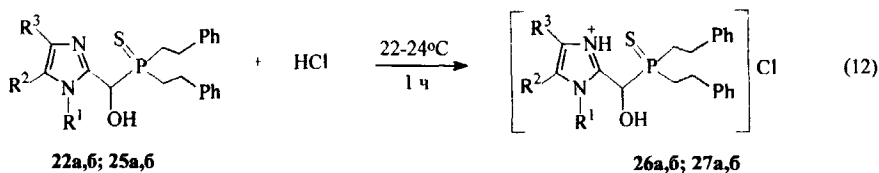


$R^1 = \text{Et}$  (**23**),  $R^1 = \text{CH}=\text{CH}_2$  (**24**);  $R^1 = \text{Et}$ ,  $X = \text{S}$  (**25а**);  $R^1 = \text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $X = \text{S}$  (**25б**);  
 $R^1 = \text{Et}$ ,  $X = \text{Se}$  (**25в**);  $R^1 = \text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $X = \text{Se}$  (**25г**)

## 7. Гидрохлориды третичных гидроксилсодержащих имидазол- и бензимидазолфосфинсульфидов.

Синтезированные в настоящей работе третичные гидроксилсодержащие фосфинхалькогениды, такие как **22** и **25**, являются полиидентными лигандами, имеющими несколько центров ( $=\text{N}$ ,  $\text{S}=\text{P}$ ,  $\text{Se}=\text{P}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), способных участвовать в координации с металлами.

Мы показали, что функциональные имидазолфосфинсульфиды **22а,б** и бензимидазолфосфинсульфиды **25а,б** легко взаимодействуют с хлороводородом (серный эфир, комнатная температура), образуя соответствующие устойчивые гидрохлориды **26а,б** и **27а,б** состава 1 : 1 с выходом до 99%.



$R^1 = Et, R^2 = R^3 = H$  (**22a, 26a**),  $R^1 = CH=CH_2, R^2 = R^3 = H$  (**22б, 26б**),  $R^1 = Et, R^2 + R^3 = (CH)_4$  (**25a, 27a**),  
 $R^1 = CH=CH_2, R^2 + R^3 = (CH)_4$  (**25б, 27б**)

Сравнительный анализ данных спектров ЯМР  $^1H$  исходных оснований **22a,б** и **25a,б** и синтезированных на их основе солей **26a,б** и **27a,б** показал наличие слабопольного сдвига сигналов протонов в радикале  $R^1$ : до  $\Delta$  0.40 м. д. для  $CH_2$ -протонов этильного заместителя (**26a, 27a**) и до  $\Delta$  0.57 м. д. для  $=CH_2$ -протонов винильного фрагмента (**26б, 27б**). Эти данные, а также значительный слабопольный сдвиг сигнала протона (S)PCHO группы (до  $\Delta$  0.72 м. д.) свидетельствуют о протонировании  $N^3$ -атома азота имидазольного кольца.

### 8. Комплексы 1-бис(2-фенилэтил)-1-[2-(1-органилимидазол)-1-гидроксиметил]- и 1-бис(2-фенилэтил)-1-[2-(1-органилбензимидазол)-1-гидроксиметил]фосфинсульфидов с солями переходных металлов

На основе полидентных имидазол- и бензимидазолфосфинсульфидов **22, 25** синтезированы новые молекулярные комплексные соединения дихлоридов цинка, кадмия и палладия, преимущественного состава 1:1.

## ВЫВОДЫ

1. Систематически изучены закономерности реакций вторичных фосфиноксидов, фосфинсульфидов и фосфинселенидов с альдегидами алифатического, ароматического и гетероароматического рядов и разработана общая и удобная стратегия некаталитического атом-экономного синтеза функциональных гидроксилсодержащих третичных фосфинхалькогенидов.
2. С 2,2,2-трихлорацетальдегидом вторичные фосфинхалькогениды реагируют при комнатной температуре, образуя с количественным выходом соответствующие третичные фосфинхалькогениды. Реакционная способность вторичных фосфинхалькогенидов в этом процессе уменьшается в ряду:  $R_2P(O)H \gg$



- $R_2P(S)H > R_2P(Se)H$  (исследовано методом конкурирующих реакций).
3. На примере альдегидов алкенового [2-пропеналь, (*E*)-2-бутеналь, (*E*)-3-фенил-2-пропеналь и (*Z/E*)-3,7-диметил-2,6-октадиеналь] и ацетиленового [3-(триметилсилил)-2-пропиналь и 3-(триэтилгермил)-2-пропиналь] рядов показано, что гидрохалькогенофосфорилирование ненасыщенных альдегидов вторичными фосфинхалькогенидами протекает хемо- и региоспецифично только по карбонильной группе с образованием соответствующих ненасыщенных третичных гидроксифосфинхалькогенидов.
  4. Нуклеофильное присоединение вторичных фосфинхалькогенидов к 2-гидроксиацет-, 2-гидроксибенз- и 3,4-дигидроксибензальдегидам позволяет получать третичные фосфинхалькогениды с несколькими гидроксильными группами – перспективные лиганды для дизайна металлокомплексных катализаторов реакций межфазного переноса.
  5. Гидродио- и гидроселенофосфорилирование альдегидов азольного ряда легко протекает при комнатной температуре и приводит с высоким выходом к новым классам полифункциональных гетероциклических соединений - перспективных полидентных лигандов, имеющих несколько центров, способных участвовать в координации с металлами.
  6. Третичные фосфинсульфиды, полученные из вторичных фосфинсульфидов и альдегидов азольного ряда, легко реагируют с хлороводородом и солями переходных металлов ( $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ), образуя соответственно гидрохлориды 1-бис(2-фенилэтил)-1-[2-(1-органилимидазол)-1-гидрокси-метил]- и 1-бис(2-фенилэтил)-1-[2-(органилбензимидазол)гидрокси-метил]фосфинсульфидов и металлокомплексные соединения, в основном, состава 1:1.

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

1. Ivanova N. I., Gusarova N. K., Nikitina E. A., Albanov A. I., Sinegovskaya L. M., Nikitin M. V., Konovalova N. A., Trofimov B. A. Chemo- and Stereoselective Addition of Diorganylphosphine Oxides to  $\alpha,\beta$ -Ethylene Aldehydes // Phosphorous, Sulfur and Silicon and Related Elements - 2004. - Vol. 179, - № 1. - P. 7-18.
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  $\alpha,\beta$ -непределным альдегидам // ЖОХ. - 2004. - Т. 74, вып. 10. - С. 1748-1749.
3. Иванова Н. И., Байкалова Л. В., Коновалова Н. А., Зырянова И. А., Албанов А. И., Синеговская Л. М., Кухарева В. А., Татарина А. А., Авсеенко Н. Д., Сухов Б. Г., Гусарова Н. К., Трофимов Б. А. Атом-экономный синтез новых

- имидазолов и бензимидазолов с тиофосфорильными и гидроксильными группами // ХГС. - 2005. - № 3, С. 365-371.
4. Сухов Б. Г., Малышева 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. Диорганилфосфин-халькогениды – новые классы фосфорорганических соединений для нелинейно-оптических сред // В сб. статей IX Международной школы-семинара “Люминесценция и лазерная физика”. Иркутск. 2005. - С. 261-263.
  5. Арбузова С. Н., Куимов В. А., Коновалова Н. А., Богданова М. В., Танцырев А. П., Сухов Б. Г. Закономерности прямого фосфорилирования элементарного фосфором и РН-кислотами соединений  $sp^2$ - и  $sp^3$ - гибридного атома углерода // В сб. статей конференции молодых ученых СО РАН, посвященной М. А. Лаврентьеву. Новосибирск. 2004. - С. 140-144
  6. 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.
  7. Gusarova N. K., Ivanova N. I., Konovalova N. A., Avseenko N. D., Sukhov B. G., Larina L. I., Trofimov B. A. Atom-economic synthesis of functional tertiary phosphine oxides and sulfides // The 7<sup>th</sup> IUPAC International Conference on the Heteroatom Chemistry. China. Shanghai. 2004. - P. 115.
  8. Коновалова Н. А., Иванова Н. И., Авсеенко Н. Д., Сухов Б. Г. Хемо- и регио-селективное присоединение вторичных фосфиноксидов и -сульфидов к  $\alpha$ ,  $\beta$ -этиленовым альдегидам // VII научная школа-конференция по органической химии. Екатеринбург. 2004. - С. 162.
  9. Иванова Н. И., Коновалова Н. А., Павлов Д. В., Богданова М. В., Дьяченко О. А., Александров Г. Г., Кажева О. Н. Некаatalитическое хемоселективное присоединение вторичных фосфинсульфидов к ненасыщенным альдегидам // VIII научная школа-конференция по органической химии. Казань. 2005. - С. 101.

7  
1

1

2

2

1

1

1

№ 20388

РНБ Русский фонд

2006-4

19048