

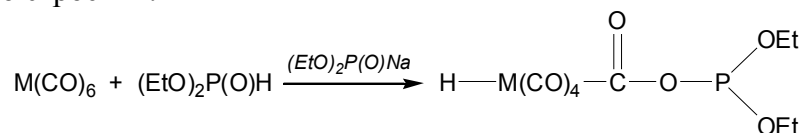
Каталитическое фосфорилирование алкенов

Николаев Андрей Александрович, Бублик Мария Владимировна
аспирант, студент

Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина, Химический
Институт, Казань, Россия

Andrei.Nikolaev@ksu.ru, mjelnir@yandex.ru

Ранее нами сообщалось, что при взаимодействии диэтилфосфита натрия с гексакарбонилами металлов в этаноле образуется фосфаметаллорганическая частица ацилгидридного строения:



Полученное соединение катализирует присоединение диэтилфосфита к тетрачлорэтену. Мы докладываем наши результаты по изучению синтетических возможностей данного катализатора в получении фосфорорганических соединений различной структуры. Для изучения реакции в качестве фосфорилирующего агента были использованы диалкилфосфористые кислоты, в качестве субстратов ряд олефинов, с заместителями различной природы, в качестве комплексов-прекатализаторов выступали гомокарбонильные комплексы металлов подгруппы хрома.

В реакции присоединения активность проявляют терминальные олефины, из интернальных алкенов в реакцию присоединения вступает только лишь циклогексен, в то время как другие интернальные алкены остаются инертными даже при наличии в двойной связи углерод-углерод в составе напряженного цикла. К сожалению, реакция не отличается высокой региоселективностью присоединения: в реакциях с 1-алкенами наблюдается образование смеси продуктов с незначительным преобладанием продукта присоединения против правила Марковникова.

Наилучшие выходы достигаются при фосфорилировании олефинов с σ -акцепторными заместителями у кратной связи, в особенности тетрагалогенэтилена. При каталитическом присоединении к тетрачлорэтилену полный расход фосфита и образование конечного продукта наблюдается уже через 2 часа после добавления неопределенного соединения в реакционную смесь. Реакция присоединения диалкилфосфористых кислот к гексену-1 за такой же промежуток времени в аналогичных условиях протекает не более чем на 40 %. При фосфорилировании стирола и его пара-хлорзамещенного производного, суммарный выход смеси фосфонатов на 8% больше для п-хлорстирола, чем для стирола.

Наилучшие каталитические свойства проявляет $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Этот комплекс способен стимулировать присоединение фосфитов с различными алкоксильными радикалами, в то время как $\text{W}(\text{CO})_6$ и $\text{Cr}(\text{CO})_6$ не проявляют каталитической активности в присоединении дибутилфосфита к кратным связям. Реакции, катализируемые $\text{Mo}(\text{CO})_6$, протекают с большей скоростью – конверсия диалкилфосфита достигается за два-три часа, а использование в качестве прекатализатора $\text{W}(\text{CO})_6$ требуют для завершения большего времени.

При переходе к диалкилфосфитам с большим размером алкоксильных радикалов увеличивается время протекания каталитической реакции, что, в принципе, ожидаемо, в связи с уменьшением нуклеофильности фосфитов с увеличением размеров алкильных радикалов. Однако неожиданным наблюдением является тот факт, что в результате присоединения диэтилфосфита к тетрагалогенэтенам образуются исключительно монофосфонаты, в то время как смена этоксильного радикала на бутоксильный приводит к образованию регистрируемых количеств бисфосфонатов.

Литература

1. Kuramshin A.I., Nikolaev A.A., Cherkasov R.A. (2005) The interaction of the sodium diethylphosphite with the carbon of the chromium group metals hexacarbonylmetals' carbonyl group. // *Mendeleev Comm.* V. 5. P. 210 – 211.