

**ОРГАНОКАТАЛИЗ РЕАКЦИИ ПУДОВИКА ТРЕТИЧНЫМИ ФОСФИНАМИ***Ильин А.В., Шамсутдинова Ф.Г., Фатхутдинов А.Р., Салин А.В.**ФГАОУ ВПО Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18**e-mail: antonilin.1989@mail.ru**поступила в редакцию 07 ноября 2014 года***Аннотация**

Третичные фосфины в настоящее время находят все большее применение в органокатализе. В данной работе изучена возможность фосфин-катализируемого присоединения гидрофосфорильных соединений по кратным связям активированных алкенов. Показано, что использование трибутилфосфина в качестве катализатора позволяет получить в мягких условиях продукты присоединения с высокими выходами. Кроме того, использование третичных фосфинов в качестве катализаторов реакции Пудовика позволяет избежать побочных процессов, которые имеют место при классическом катализе алкоголятами щелочных металлов.

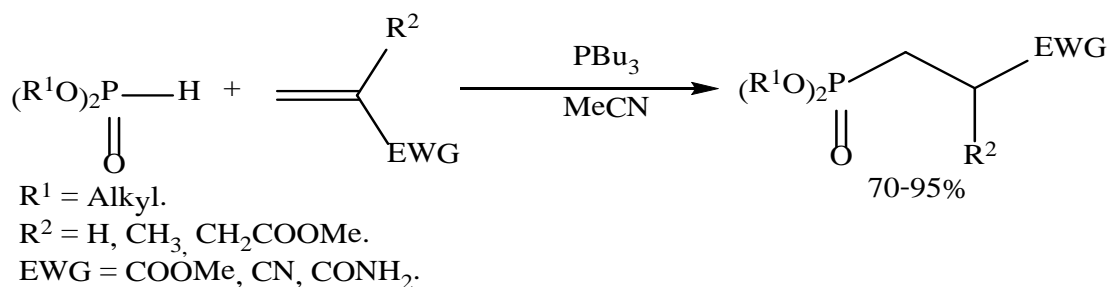
**Ключевые слова:** *Фосфин-катализируемые реакции, третичные фосфины, реакция Пудовика.*

**Введение.** Одно из ведущих мест занимает химия соединений, содержащих связи фосфор-углерод. Интерес к этим соединениям связан с их устойчивостью в реакциях гидролиза, окисления и восстановления. Фосфониевые кислоты могут служить аналогами природных фосфатов [1]. Соединения, содержащие Р-С связи, уже сейчас производят в промышленных масштабах. Данные соединения входят в состав инсектицидов, фунгицидов, лекарственных препаратов, экстрагентов, различных присадок к маслам и топливу, а так же на основе соединений с Р-С связью получают антипирены, используемые для получения огнестойких материалов [2,3].

Из литературы известно, что в качестве катализаторов для получения фосфонатов могут быть использованы более слабые неорганические основания – карбонаты щелочных металлов [4], оксиды щелочноземельных металлов [5,6], а также органические основания – амины [7,8]. Однако в перечисленных выше способах значительно снижается эффективность катализа, увеличивается время проведения реакций до нескольких десятков часов и нескольких суток, либо реакции протекают при повышенной температуре, что увеличивает долю побочных процессов с участием непредельного производного.

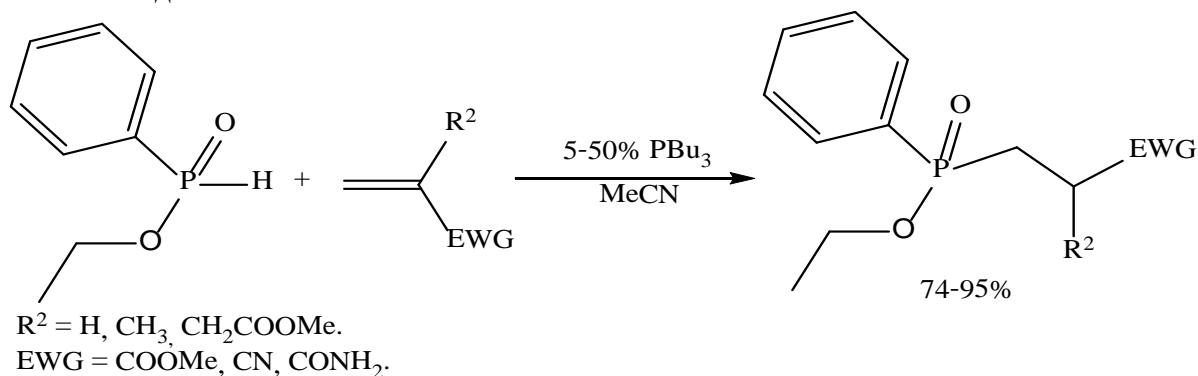
**Экспериментальная часть и обсуждение результатов.** На протяжении последних лет наша исследовательская группа занимается изучением кинетики и механизма реакций третичных фосфинов с непредельными электрофильными соединениями [9]. Существование на пути этих реакций цвиттер-ионного интермедиата, содержащего сильноосновный карбанионный центр, который мог бы участвовать в депротонировании диалкилфосфита, побудило нас изучить возможность катализа реакции Пудовика третичными фосфинами.

С этой целью мы провели реакции диалкилфосфитов с производными непредельных карбоновых кислот, катализируемые третичными фосфинами. Оказалось, что в присутствии трибутилфосфина данные реакции гладко протекают при комнатной температуре с образованием практически единственного продукта присоединения диалкилфосфита по С=С связи против правила Марковникова. Для подавления димеризации алкена в присутствии трибутилфосфина реакции проводили путем постепенного добавления непредельного субстрата к раствору диалкилфосфита с необходимым количеством трибутилфосфина при непрерывном перемешивании. Во всех случаях реакции протекали с заметным экзоэффектом, но без осмоления.

Таблица 1. – Синтез фосфонатов на основе PBU<sub>3</sub>-катализируемой реакции Пудовика.

№	<sup>1</sup> R	<sup>2</sup> R	EWG	Мольные % PBU <sub>3</sub>	Конверсия	Время, час	Выход, %
1	Me	H	CO <sub>2</sub> Me	5	92	0.5	82
2	Et	H	CO <sub>2</sub> Me	5	88	0.5	81
3	i-Pr	H	CO <sub>2</sub> Me	5	82	1	76
4	Me	H	CN	5	91	0.5	85
5	Et	H	CN	5	88	0.5	81
6	i-Pr	H	CN	10	78	1	74
7	Me	Me	CO <sub>2</sub> Me	50	86	2	75
8	Et	Me	CO <sub>2</sub> Me	50	83	2	78
9	i-Pr	Me	CO <sub>2</sub> Me	70	78	3	70
10	Me	H	CONH <sub>2</sub>	20	97	1	95
11	Et	H	CONH <sub>2</sub>	20	97	1	92
12	i-Pr	H	CONH <sub>2</sub>	25	93	1	85
13	Me	CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me	30	89	1	82
14	Et	CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me	30	91	1	84

Аналогичным образом протекают реакции, если в качестве фосфорилирующего агента использовать О-этилфенилфосфонит. В нем одна из алкоксильных групп замещена на фенильный радикал. Продуктами данной реакции являются соответствующие фосфинаты с высокими выходами.



При проведении реакций в присутствии менее нуклеофильных ароматических фосфинов – трифенилфосфина и трис-п-метоксифенилфосфина – образования желаемых фосфонатов и фосфинатов не наблюдалось. Эти результаты не явились для нас неожиданными, поскольку наибольшая активность стерически незагруженных триалкилфосфинов в фосфин-катализируемых реакциях активированных алкенов хорошо известна [10].

Оказалось, что природа растворителя также оказывает существенное влияние на скорость взаимодействия при катализе третичными фосфинами. В полярных растворителях –

ацетонитриле, ДМФА, ДМСО – реакции протекают в заметно большей скоростью, чем в малополярных растворителях – бензоле, гексане или хлористом метиле. В случае использования в качестве растворителя ацетонитрила реакции протекают более селективно с образованием практически единственного целевого продукта присоединения, а использование ДМФА и ДМСО приводит к увеличению выхода побочных продуктов, снижая тем самым выход целевых продуктов.

Реакции достаточно чувствительны и к природе обоих реагентов. Так, диизопропилфосфит заметно уступает по своей реакционной способности диметил- и диэтилфосфитам. Очевидно, больший электронодонорный эффект изопропильных групп по сравнению с метильными и этильными группами снижает кислотность Р-Н протона в диизопропилфосфите, затрудняя его депротонирование в ходе реакции. Скорость взаимодействия выше в тех случаях, когда С=С связь активирована сильно акцепторной нитрильной или сложноэфирной группой, при наличии в соединении амидной группы скорость снижается.  $\alpha$ -Замещенные субстраты – метилметакрилат и диметилитаконат – реагируют значительно медленнее по сравнению с незамещенными аналогами. Во всех перечисленных случаях скорость реакций может быть легко повышена путем увеличения концентрации трибутилфосфина в реакционной смеси с 5 до 20-50 мольных %.

**Заключение.** Проведенное исследование показало эффективность использования трибутилфосфина в качестве катализатора реакции Пудовика. Дальнейшие исследования будут направлены на расширение границ применимости предложенного подхода к синтезу более широкого класса соединений с новой Р-С связью.

**Благодарность.** Работа выполнена при финансовой поддержке гранта для выполнения научно-исследовательских работ студенческими научными коллективами КФУ.

#### Список литературы

- 1) Engel R. Phosphonates as Analogues of Natural Phosphates // *Chem. Rev.* 1977. V.7,N.3. P.349-367.
- 2) Song Qi, M., Xiao Qing L., Yan Hua J., Li Bo F., Jian Xiang F., Jin Z. Synthesis and properties of phosphorus-containing bio-based epoxy resin from itaconic acid // *Sci China Chem.* 2014. V.57,N.3. P.379-388.
- 3) Lin C.H., Wu C.Y., Wang C.S. Synthesis and properties of phosphorus-containing advanced epoxy resins // *Journal of Applied Polymer Science.* 2000. V.78. P.228-235.
- 4) Платонов А.Ю., Сиваков А.А., Чистоклетов В.Н., Майорова Е.Д. // *Журн. общ. хим.* 1999. Т.69. С.514-515.
- 5) Martínez-Castro E., López Ó., Maya I., Fernández-Bolaños J.G., Petrini M. // *Green Chem.* 2010. V.12. P.1171-1174.
- 6) Wang Z., Zhang J., Wang S., Zha Z. China Patent CN102060873(A), 2011.
- 7) Simoni D., Invidiata F.P., Manferdini M., Lampronti I., Rondanin R., Roberti M., Pollini G.P. // *Tetrahedron Lett.* 1998. V.39. P.7615-7618.
- 8) Wozniak L.A., Bukowiecka-Matusiak M., Burzynska-Pedziwiatr I., Stec W.J. // *Tetrahedron Lett.* 2009. V.50. P.2620-2623.
- 9) Salin A.V., Fatkhutdinov A.R., Il'in A. V., Sotov E. I., Sobanov A.A., Galkin V.I., James B.R. Mechanistic aspects of reactions of triphenylphosphine with electron-deficient alkenes in acetic acid solution. // *J. Phys. Org. Chem.* 2013. V.26,№8. P.675-678.
- 10) Methot J.L., Roush W.R. // *Adv. Synth. Catal.* 2004. V.346. P.1035.