

0722649-1

На правах рукописи

СЕРГЕЕНКО Гульнур Гатаулловна

БОР- И АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ
ТИОКИСЛОТ ПЯТИВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА

02.00.08 - химия элементоорганических соединений

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Солн

Казань - 2001

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ



0000977444

Работа выполнена в лаборатории фосфорсероорганических соединений института органической и физической химии им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра РАН.

Научные руководители:

член-корреспондент
АН Татарстана, доктор
химических наук,
профессор Батыева Э. С.,
кандидат химических наук
Низамов И. С.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор Коновалова И. В
заслуженный деятель науки
Республики Татарстан,
доктор химических наук,
профессор Овчинников В. В.

Ведущая организация:

Казанский государственный
технологический университет

Защита состоится 27 июня 2001 г. в 14⁰⁰ час. на заседании диссертационного совета К 212.081.04 по химическим наукам в Казанском государственном университете (г. Казань, ул. Кремлевская, 18, Бутлеровская аудитория).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского государственного университета.

Отзывы об автореферате в одном экземпляре, заверенном печатью, просим направлять по адресу: 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18, Казанский государственный университет, научная часть.

Автореферат разослан "23" мая 2001 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Зазыбин А. Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Элементоорганические производные тиокислот пятивалентного фосфора, содержащие структурный фрагмент $P(S)SE$ (E = элементы главных подгрупп), занимают важное место среди фосфорорганических соединений (ФОС). Эти вещества оказались полезными в решении ряда фундаментальных проблем химии элементоорганических соединений. Среди карборансодержащих фосфорсероорганических соединений (ФСОС) выявлены вещества, обладающие бактерицидной и антихолинэстеразной активностью. Борсодержащим производным тиокислот пятивалентного фосфора с фрагментом $P(S)SB$ уделено недостаточное внимание. Синтетическая база их получения разработана фрагментарно и основана на тиокислотах трех- и пятивалентного фосфора. Алюминийсодержащие производные тиокислот пятивалентного фосфора с фрагментом $P(S)SAI$ оставались неизвестными до наших работ. Между тем, разработка удобных и эффективных методов синтеза бор- и алюминийсодержащих производных тиокислот пятивалентного фосфора, исследование их физико-химических свойств, спектральных данных и полезных свойств являются актуальными в теоретическом и практическом аспектах.

Целью работы является исследование реакционной способности P_4S_{10} и 1,3,2,4-дигиадифосфетан-2,4-дисульфидов при взаимодействии с алкил- и фенилборатами, алкоксидными, феноксидными и алкилтиопроизводными алюминия, содержащими связи $O-B$, $O-Al$ и $S-Al$, установление основных закономерностей этих превращений, разработка на этой основе новых методов синтеза бор- и алюминийсодержащих производных тиокислот пятивалентного фосфора и поиск среди них веществ, обладающих биологической активностью.

Научная новизна и практическая значимость. Впервые проведено систематическое исследование реакций P_4S_{10} и 1,3,2,4-дигиадифосфетан-2,4-дисульфидов с алкил- и фенилборатами, триалканолатами и трифенолятом алюминия и триалкилтриптопроизводными алюминия. Найдены новые пути тиофосфорилирования соединений бора и алюминия, содержащих связи $O-B$, $O-Al$ и $S-Al$. Разработаны новые методы раскрытия связей $S-P-S$ клеточной молекулы P_4S_{10} и циклических молекул 1,3,2,4-дигиадифосфетан-2,4-дисульфидов производными бора и алюминия. Установлено, что эти реакции по формальным признакам протекают с "внедрением" фрагмента $P(S)S$ тетрафосфордекасульфида и 1,3,2,4-дигиадифосфетан-2,4-дисульфидов в связи $O-B$, $O-Al$ и $S-Al$ соединений бора и алюминия. На этой основе получены новые типы борсодержащих производных тиокислот пятивалентного фосфора с фрагментом $P(S)S-B$, а

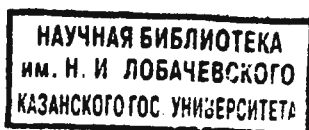
также новый класс ФОС – алюминийсодержащие производные тиокислот пятивалентного фосфора с фрагментом $P(S)S-Al$.

Впервые установлено, что триалкилбораты, трифенилборат, триалканолы и трифенолят алюминия и триалкилтриэтилопроизводные алюминия реагируют с P_4S_{10} и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами в использованных условиях с участием одной из трех связей O-B, O-Al и S-Al. Исходные соединения алюминия проявили значительно более высокую реакционную способность по сравнению с алкил- и фенилборатами в этих реакциях. Впервые использовано ультразвуковое облучение в реакциях P_4S_{10} и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с алкил- и фенилборатами, что привело к снижению температуры и сокращению времени реакции, и, в большинстве случаев, к повышению выходов и чистоты образующихся борсодержащих производных тиокислот пятивалентного фосфора.

Структура бор- и алюминийсодержащих производных тиокислот пятивалентного фосфора подтверждена встречными реакциями O,O-диалкилдитиофосфорных кислот с триалкилборатами, 2-гидрокси-1,3,2-диоксабороланами и –боринанами и борной кислотой под действием ультразвукового облучения, а также реакциями аммониевых солей O,O-диалкилдитиофосфорных кислот со фтористым диизобутоксидом и треххлористым алюминием, триметилсилилдиалкилтетратиофосфатов с треххлористым алюминием. Среди синтезированных борсодержащих производных дитиофосфорных и дитиофосфоновых кислот найдены вещества, обладающие фунгистатической активностью.

Апробация работы: Результаты работы докладывались и обсуждались на итоговых научных конференциях Казанского научного центра РАН (Казань, 1995-2000 г.г.), 19-ой Всероссийской конференции по химии и технологии органических соединений серы (Казань, 1995 г.), XIV-ой Международной конференции по химии фосфора (Цинциннати, 1998 г.), пятой Международной конференции по гетероатомной химии (Лондон, Канада, 1998 г.); симпозиуме по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений “Петербургские встречи-98” (С.-Петербург, 1998 г.), Всероссийской конференции “Химия фосфорорганических соединений и перспективы ее развития на пороге XXI века” (Москва, 1998 г.) и 19-том международном симпозиуме по органической химии серы (Шеффилд, 2000 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 15 работ, в том числе тезисы 7 докладов.



Объем работы. Диссертация изложена на 154 страницах машинописного текста, включая 1 таблицу, 7 рисунков и библиографию из 230 литературных ссылок. Диссертация состоит из введения, трех глав, основных результатов и выводов, списка литературы и приложения. Первая глава представляет собой литературный обзор по методам синтеза, строению и свойствам бор-, галлий-, индий- и таллийсодержащих фосфорорганических соединений. Во второй главе обсуждены полученные автором результаты. Экспериментальная часть представлена в третьей главе. В приложение вынесены рисунки спектров соединений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Борсодержащие производные тиокислот пятивалентного фосфора

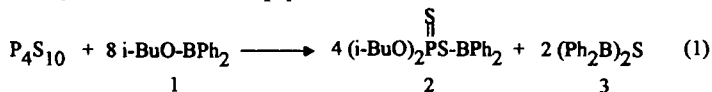
Борзамещенные эфиры карборансодержащих тиокислот пятивалентного фосфора синтезированы в реакциях о-карборан-9-илтиола с хлорангидридами тиокислот пятивалентного фосфора или присоединением серы к производным тиокислот трехвалентного фосфора (М. И. Кабачник, Н. Н. Годовиков с сотрудниками, 1986-1992 г.г.). Дитиофосфаты бора получены в реакциях дитиофосфорных кислот или их аммониевых солей с 2-хлор-1,3,2-диоксаборинами или триметиламинобораном (О. П. Сингх с сотрудниками, 1991 г., Г. Сривастава с сотрудниками, 1994 г.).

Недавно в нашей лаборатории были разработаны методы синтеза ФСОС, содержащих фрагмент $P(S)SE$ ($E = Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb$), на основе реакций P_4S_{10} и его органических производных 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидного строения с производными элементов главных подгрупп IV и V групп, имеющими связи $X-E$ ($X = O, S, N$). В связи с этим, мы поставили проблему, экспериментальным путем определить границы применимости реакций тиофосфорилирования производных элементов главной подгруппы III группы под действием P_4S_{10} и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов. Для решения этой проблемы мы также использовали этот подход, исходя из P_4S_{10} и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов.

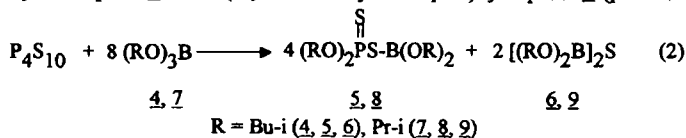
1.1. Дитиофосфорные производные бора

Ранее была изучена реакция P_4S_{10} с триалкилборатами в молярном соотношении 1:1 в весьма жестких условиях (170-260 °C), которая привела к образованию триалкилтетратиофосфатов (В. К. Кусков, 1963 г., В. С. Благовещенский с сотрудниками, 1969 г.). Мы предположили, что триалкилтетратиофосфаты являются вторичными продуктами, образующимися при распаде в жестких условиях реакции первичных продуктов. В связи с

этим, мы поставили задачу, установить структуру первичных продуктов в этой реакции при проведении ее в более мягких условиях. Найдено, что P_4S_{10} реагирует с О-изобутилдифенилбором 1 в молярном соотношении 1:8 при температуре бани 150 °С в течение 2 ч в суспензии п-ксилола с образованием S-(О,О-диизобутилдитиофосфато)дифенилбора 2 и бис(дифенилборил)сульфида 3 (реакция 1). Жидкий S-(дитиофосфато)боран 2 удалось отделить от кристаллического диборилсульфида 3. Соединение 2 довольно устойчиво к атмосферной влаге.



Поскольку в работах В. К. Кускова и В. С. Благовещенского с сотрудниками в реакцию с P_4S_{10} были введены триалкилбораты, содержащие три связи О-В, можно ожидать более глубокого протекания превращений с разрывом нескольких связей О-В и образования ди- и трифосфорилированных производных бора. Мы поставили задачу, определить глубину протекания этой реакции. С этой целью мы исследовали реакцию P_4S_{10} с триизобутилборатом 4 в молярном соотношении 1:8. В отличие от литературных данных, установлено, что эта реакция протекает при 150 °С в течение 3 ч с образованием S-(О,О-диизобутилдитиофосфато)-О,О-диизобутилбората 5 и бис(О,О-диизобутилборил)сульфида 6 (реакция 2).



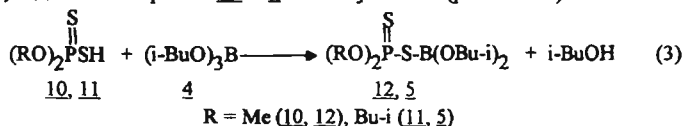
Два совместно образующихся в реакции 2 жидких продукта 5 и 6 разделяли вакуумными перегонками. Соединение 5 заметно не гидролизуются при экспонировании на открытом воздухе. Реакцию 2 удается остановить на стадии образования продукта монофосфорилирования с фрагментом P(S)SB, полученного с расщеплением одной из трех связей О-В. В использованных условиях протеканию более глубоких превращений с участием других связей О-В, вероятно, препятствуют стерические факторы, связанные с замещением у трехкоординированного атома бора в соединении 5, а также довольно высокая энергия связи О-В (535.6 кДж/моль). Таким образом, в поставленной задаче показано, что реакции P_4S_{10} с алкилборатами протекают с образованием первичных продуктов, содержащих фрагмент P(S)SB, которые, по-видимому, далее в жестких условиях (260 °С) могут претерпевать вторичные О,S-обменные и

деструкционные превращения с образованием конечных термически стабильных триалкилтетрафосфатов, выделенных в работах В. К. Кускова и В. С. Благовещенского с сотрудниками.

Поскольку образование продуктов в реакциях P_4S_{10} с алкилборатами происходит в жестких условиях, мы провели поиск инициаторов этих превращений с целью получения целевых продуктов в более мягких условиях. Наиболее эффективным методом диспергирования твердых веществ в жидкостях с образованием тонких суспензий, эффективного растворения P_4S_{10} является ультразвуковое облучение. При этом решающая роль в возрастании химической реакционной способности под действием ультразвукового облучения принадлежит явлению кавитации, что приводит к образованию большого числа реакционных центров. Недавно в нашей лаборатории ультразвуковое облучение использовано для повышения реакционной способности P_4S_{10} и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов в реакциях с диалкилдисульфидами, тиоацетальми, ацетальми, бис(трибутил-станил)сульфидом и трибутил(изобутилтио)станным. Мы также обратились к прикладному аспекту сонохимии для оптимизации реакций P_4S_{10} с алкилборатами. Показано, что температура реакции P_4S_{10} с тринизобутилборатом **4** в среде толуола понижается до 50-70 °С при облучении ультразвуком низкой частоты (22 кГц, мощность 130 Вт) реакционной смеси в течение 20 мин. Использование ультразвукового облучения не привело к изменению синтетического результата реакций - образуются те же продукты, что и при механическом перемешивании. В условиях ультразвукового облучения мы провели реакцию P_4S_{10} также и с тринизопропилборатом **7** при 100-110 °С в течение 30 мин в среде толуола и получили S-(O,O-дизопропилдитиофосфато)-O,O-дизопропилборат **8** и диборилсульфид **9** (реакция 2). Наряду с более мягкими условиями реакций к преимуществам применения ультразвукового облучения следует отнести тот факт, что в этих условиях дитиофосфаты бора **5** и **8** образуются более чистыми, поскольку реакции сопровождаются меньшим осмолением.

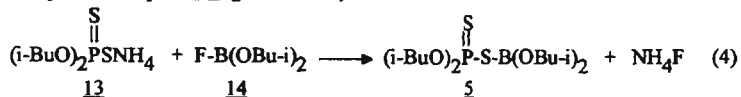
Мы поставили задачу, подтвердить структуру S-(дитиофосфато)-боратов **5** и **8** встречными синтезами. Известно, что дитиофосфорные кислоты используются в качестве базовых исходных соединений для синтеза широкого ряда ФСОС, содержащих фрагмент P(S)SE (E = элементы главных подгрупп). С целью синтеза дитиофосфатов бора мы использовали дитиофосфорные кислоты. Однако, несмотря на то, что O,O-диалкил- и алкилендитиофосфорные кислоты являются довольно сильными кислотами (pK_a 2.65-2.67), ранее было установлено, что в отсутствие добавок они не реагируют с триалкилборатами (О. П. Сингх с сотрудниками, 1991 г.).

В связи с этим, мы применили в этой реакции ультразвуковое облучение в качестве эффективного метода повышения реакционной способности. Установлено, что О,О-диалкилдитиофосфорные кислоты 10 и 11 реагируют с триизобутилборатом 4 под воздействием ультразвукового облучения в течение 30 мин при 25-60 °С с образованием S-(О,О-диалкилдитиофосфато)-О,О-диалкилборатов 12 и 5 и изобутанола (реакция 3).



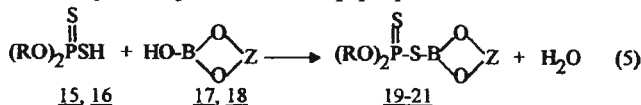
Использование довольно мягких условий реакций не позволило реализоваться вторичным превращениям с участием других связей О-В с образованием ди- и трифосфорилированных продуктов. S-(Дитиофосфато)-борат 12 образуется с высоким выходом (88 %). Физико-химические константы и параметры ИК, ЯМР ^{31}P и ^1H и масс-спектров соединения 5 оказались идентичными данным образца соединения 5, полученного в реакции 2.

Мы предположили, что соединения с фрагментом P(S)SB можно получить также на основе реакций солей дитиофосфорных кислот с галогенидами бора. Для решения этой задачи мы исследовали реакцию аммониевой соли О,О-диизобутилдитиофосфорной кислоты 13 со фтористым диизобутоксидом 14 (реакция 4).



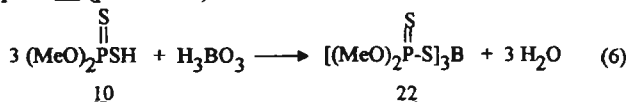
Реакция 4 приводит к образованию S-(О,О-диизобутилдитиофосфато)-О,О-диизобутилбората 5, физико-химические константы и параметры спектров которого оказались идентичными данным образцов вещества 5, полученных в реакциях 2 и 3. Однако, для синтеза соединения 5 в реакции 4 потребовалось длительное кипячение (до 10.5 ч) в среде безводного бензола. В развитие этого направления в качестве борилирующих агентов мы использовали 2-гидрокси-1,3,2-диоксабороланы и -боринаны в реакциях с дитиофосфорными кислотами. Однако, в отсутствие добавок или внешнего воздействия эти реакции не протекают при продолжительном нагревании. Применение ультразвукового облучения в течение 5-15 мин позволило провести реакции О,О-диалкилдитиофосфорных кислот 15 и 16 с 2-гидрокси-4,5-диметил-1,3,2-диоксабороланом 17 и 2-гидрокси-1,3,2-диоксаборинаном 18 при 100-140 °С с образованием 2-(О,О-диэтилдитиофосфато)-4,5-диметил-2-тиоло-1,3,2-диоксаборолана 19 и 2-(О,О-диалкил-

дитиофосфато)-2-тиоло-1,3,2-диоксаборинанов 20 и 21 (реакция 5). Выход соединения 19 достигал 88 %. Образующаяся в этой реакции вода, не оказывает влияния на стабильность целевых продуктов, т.к. в условиях ультразвукового облучения удаляется из сферы реакции.



R = Et (15, 19), Z = Me-CH-CH-Me (17, 19); R = Et (15, 20), Z = -CH₂CH₂CH₂- (18, 20);
R = Pr-i (16, 21), Z = -CH₂CH₂CH₂- (18, 21)

Ранее было показано, что тиофосфорилирование борной кислоты под действием дитиофосфорных кислот в отсутствие добавок или внешнего воздействия не происходит (О. П. Сингх с сотрудниками, 1991 г.). Мы ожидали, что изучение этой реакции откроет еще один путь к синтезу ФСОС, содержащих фрагмент P(S)SB, что составило цель наших дальнейших исследований. Установлено, что в условиях ультразвукового облучения в течение 42 мин при 110 °С взаимодействие О,О-диметилдитиофосфорной кислоты 10 с борной кислотой в среде безводного толуола протекает с образованием кристаллического трис(О,О-диметилдитиофосфато)бората 22 (реакция 6).

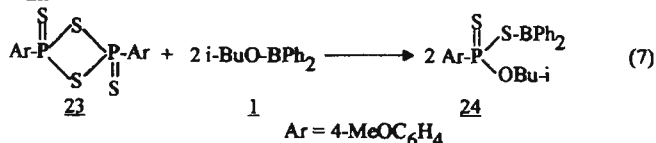


Таким образом, в соответствии с поставленными задачами разработан ряд новых методов получения дитиофосфорных производных трехкоординированного бора, содержащих фрагмент (RO)₂P(S)SB, структура которых подтверждена встречными синтетами.

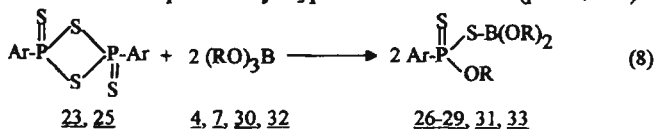
1.2. Дитиофосфоновые производные бора

Получаемые на основе Р₄С₁₀ 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфиды нашли широкое применение для S- и Р-функционализации органических и элементоорганических соединений. 1,3,2,4-Дитиадифосфетан-2,4-дисульфиды в реакции с производными р-элементов III группы, содержащих связи Х-Е (Х = О, S, N), до наших работ не вводились. Мы ожидали, что структурные вариации ФСОС с фрагментами P(S)SB могут быть расширены при использовании в качестве тиофосфорилирующих агентов 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов. С этой целью мы исследовали реакции 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с алкил- и фенилборатами. Найдено, что 2,4-бис(4-метоксифенил)-2,4-дитиоксо-

1,3,2λ⁵,4λ⁵-дитиадифосфетан (реагент Лоуссона) 23 реагирует с О-изобутилдифенилбором 1 в молярном соотношении 1:2 при 150 °С в течение 2 ч с образованием S-(О-изобутил-4-метоксифенилдитиофосфонато)дифенилбора 24 (реакция 7). Соединение 24 можно формально представить в виде продукта "внедрения" мономерного фрагмента 4-МеОС₆Н₄PS₂ реагента Лоуссона в связь О-В алкоксидора 1. Термически и гидролитически соединение 24 довольно стабильно.



Таким образом, взаимодействие соединений бора, содержащих одну связь О-В, с реагентом Лоуссона протекает в жестких условиях. В то же время, оставались неясными условия и глубина протекания реакций 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с производными бора, содержащими несколько связей О-В. С этой целью мы исследовали реакции 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с триалкил- и трифенилборатами. Установлено, что взаимодействие реагента Лоуссона 23 с триизобутилборатом 4 протекает при 150 °С в течение 3 ч, а для проведения реакций 4-этоксифенильного гомолога реагента Лоуссона 25 с триалкилборатами 4 и 7 потребовалось более продолжительное нагревание (до 6-7 ч) в среде п-ксилола при температуре бани 140-150 °С (реакция 8).



Ar = 4-MeOC₆H₄ (23, 26), R = Bu-i (4, 26); Ar = 4-EtOC₆H₄ (25, 27), R = Bu-i (4, 27);
 Ar = 4-EtOC₆H₄ (25, 28), R = Pr-i (7, 28); Ar = 4-MeOC₆H₄ (23, 29), R = Pr-i (7, 29);
 Ar = 4-MeOC₆H₄ (23, 31), R = Bu-t (30, 31); Ar = 4-MeOC₆H₄ (23, 33), R = Ph (32, 33)

Реакция 8 протекает с участием одной из трех связей О-В триалкилборатов 4 и 7 и приводит к образованию S-[О-алкил(арил)дитиофосфонато]-О,О-диалкилборатов 26-28. На протекание реакции 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с алкилборатами также можно воздействовать ультразвуковым облучением. Под воздействием ультразвукового облучения в течение 1 ч удается снизить температуру реакции триизобутилбората 4 с реагентом Лоуссона 23 до 75-85 °С, а реакции 4-этоксифенильного гомолога реагента Лоуссона 25 с триизобутилборатом 4 и триизопропил-

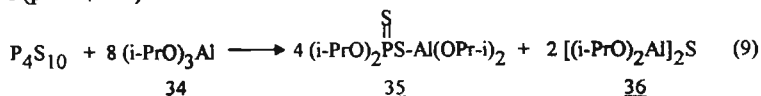
боратом 7 провести при 80 и 100 °С, соответственно, в течение 0.5 ч (реакция 8). В условиях ультразвукового облучения целевые продукты реакции 26, 27 и 28 выделены более чистыми, т.к. они образуются в виде единственных ФСОС в реакционных смесях. S-(Дитиофосфонато)борат 29 образуется при ультразвуковом облучении реакционной смеси тринизопропилбората 7 с реагентом Лоуссона 23 в течение 0.5 ч при 100-110 °С в среде безводного толуола.

К преимуществам применения ультразвукового облучения следует также отнести возможность введения в реакции с 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами соединений бора, которые в отсутствие добавок не способны вступать в эти реакции. С помощью спектроскопии ЯМР ^{31}P реакционных смесей реагента Лоуссона 23 с тритретбутилборатом 30 и трифенилборатом 32 показано отсутствие продуктов реакции при продолжительном механическом перемешивании при 150-170 °С. В то же время, при ультразвуковом облучении реакционной смеси тритретбутилбората 30 с реагентом Лоуссона 23 в суспензии безводного толуола в течение 0.5 ч в мягких условиях (40-50 °С) получен соответствующий S-(О-третбутил-дитиофосфонато)борат 31. Также удалось синтезировать S-(О-фенилдитиофосфонато)борат 33 в результате ультразвукового облучения в течение 20 мин при 135 °С смеси реагента Лоуссона 23 с трифенилборатом 32 в среде п-ксилола (реакция 8). Таким образом, облучение ультразвуком реакционных смесей позволило повысить выходы целевых продуктов и получить их более чистыми в значительно более мягких условиях.

2. Алюминийсодержащие производные тиокислот пятивалентного фосфора

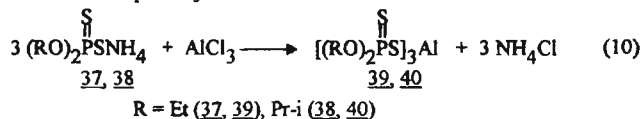
Для построения более общей картины реакционной способности P_4S_{10} и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов наряду с производными бора необходимо исследовать также реакции с участием соединений алюминия. До наших работ в этой области химии ФОС производные алюминия, содержащие связи Al-X (X = O, S), в реакции с сульфидами фосфора и 1,2,3,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами не вводили. Мы поставили цель экспериментальным путем установить сходство и различие в реакционной способности производных бора и алюминия в реакциях с P_4S_{10} и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами, а также в физико-химических свойствах и параметрах спектров образующихся продуктов. Для более надежной идентификации продуктов и удобства в сравнении реакционной способности, мы ввели в реакции с P_4S_{10} и 1,3,2,4-дитиади-

фосфетан-2,4-дисульфидами триалканолата алюминия, которые являются изоструктурными аналогами триалкилборатов 4 и 7. Найдено, что P_4S_{10} реагирует с триизопропанолатом алюминия 34 в молярном соотношении 1:8 в суспензии безводного толуола при комнатной температуре в течение 8 ч (реакция 9).

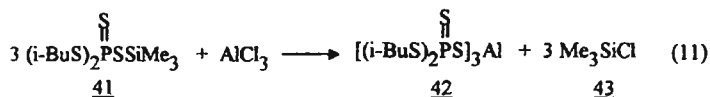


В мягких условиях реакция 9 протекает с разрывом одной из трех связей O-Al и останавливается на стадии образования кристаллических S-(O,O-диизопропилдитиофосфато)-O,O-диизопропилалюминия 35 и бис-(O,O-диизопропилалюминий)сульфида 36. В использованных условиях вторичных превращений с участием других связей O-Al не происходит. Соединение 35 получено в реакционной смеси в виде единственного фосфорсодержащего соединения. Два совместно образующихся соединения 35 и 36 разделяли дробным переосаждением из толуола. S-(Дитиофосфато)алюминий 35 обладает низкой гидролитической стабильностью по сравнению с изоструктурным S-(O,O-диизопропилдитиофосфато)-O,O-диизопропилборатом 8.

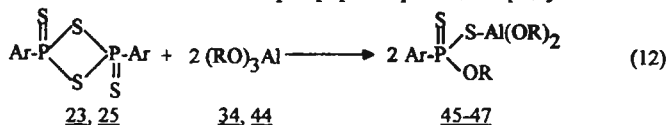
Мы ожидали, что соединения с фрагментом P(S)S-Al можно получить также и на основе дитиофосфорных кислот. Найдено, что нагревание суспензии аммониевых солей дитиофосфорных кислот 37 и 38 с $AlCl_3$ в бензоле при 70-80 °C в течение 1.5-3 ч приводит к образованию трис(O,O-диалкилдитиофосфатов) алюминия 39 и 40 (реакция 10). Соединения 39 и 40 весьма гигроскопичны. При экспонировании на открытом воздухе в течение 1 ч они гидролизуются.



Алюминийсодержащие производные других тиокислот пятивалентного фосфора оставались неизвестными, в том числе, производные тетра-тиофосфорных кислот. Для их синтеза мы использовали силиловые эфиры диалкилтетратитиофосфорных кислот. Найдено, S-триметилсилилдиизобутилтетратитиофосфат 41 реагирует с $AlCl_3$ в молярном соотношении 3:1 при кипячении в среде бензола в течение 1 ч с образованием трис(диизобутилтетратитиофосфато)алюминия 42 и триметилхлорсилана 43 (реакция 11).



Соединения с фрагментом P(S)S-Al можно получить при замене P₄S₁₀ на 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфиды в реакциях с алкоксидными производными алюминия. Однако, глубина протекания этих реакций оставалась неясной, учитывая высокую активность связи O-Al. Найдено, что реакции 2,4-бис(4-алкоксифенил)-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов 23 и 25 с триалканольятами алюминия 34 и 44 в молярном соотношении 1:2 протекают в среде бензола при 20 °С в течение 4-8 ч с образованием кристаллических S-(О-алкил-4-алкоксифенилдитиофосфонатов) О,О-диалкилалюминия 45-47 (реакция 12). Образование соединения 47 сопровождается экзотермическим эффектом. Несмотря на высокую реакционную способность связи O-Al реакция 13 в мягких условиях протекает с участием одной из трех связей O-Al. Соединения 45, 46 и 47 образуются в виде единственных фосфорсодержащих продуктов.

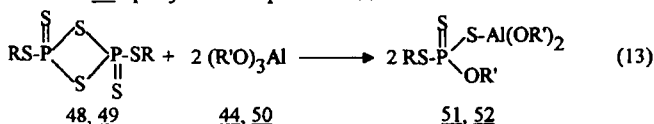


Ar = 4-MeOC₆H₄ (23, 45), R = Pr-i (34, 45), Ar = 4-MeOC₆H₄ (23, 46), R = Bu-i (44, 46);
Ar = 4-EtOC₆H₄ (25, 47), R = Bu-i (44, 47)

Триалканольяты алюминия 34 и 44 проявили значительно более высокую реакционную способность в реакциях с 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами и P₄S₁₀ (см. реакции 9 и 12) по сравнению с изоструктурными триалкилборатами 7 и 4 (см. реакции 1, 2, 7 и 8), что, по-видимому, обусловлено, в основном, существенным различием в энергиях связей O-Al и O-B и большей поляризуемостью связи O-Al.

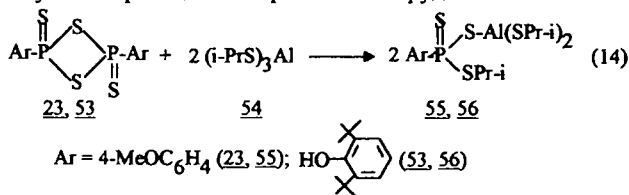
Мы поставили задачу определить границы применимости предложенного метода синтеза S-алюминийсодержащих производных тиокислот пятивалентного фосфора на основе 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов. Можно было ожидать, что при замене реагента Лоуссона 23 и его 4-этоксифенильного гомолога 25 на более активные 2,4-бис(алкилтио)-2,4-дитиоксо-1,3,2λ⁵,4λ⁵-1,3,2,4-дитиадифосфетаны реакции с триалканольятами алюминия будут протекать более глубоко с образованием дили или трифосфорилированных производных алюминия. Однако, оказалось, что реакции 2,4-бис(алкилтио)-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов

48 и 49 с триизобутанолятом алюминия 44 и трифенолятом алюминия 50 останавливаются на стадии образования монофосфорилированных кристаллических продуктов 51 и 52, полученных с участием одной из трех связей O-Al (реакция 13). Реакция 2,4-бис(этилтио)-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфида 48 с триизобутанолятом алюминия 44 протекает при комнатной температуре, тогда как для завершения реакции с трифенолятом алюминия 50 требуется нагревание до 60 °C в течение 3 ч.



R = Bu-i (48, 51), R' = Bu-i (44, 51); R = Et (49, 52), R' = Ph (50, 52)

Для решения задачи получения новых S-алюминийсодержащих производных тиокислот пятивалентного фосфора мы использовали также соединения алюминия, содержащие связь S-Al. Установлено, что реагент Лоуссона 23 и 2,4-бис(3,5-дитретбутил-4-гидроксифенил)-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфид 53 реагирует с триизопропилтритиоалюминием 54 в суспензии безводного бензола при комнатной температуре с образованием кристаллических S-[S'-изопропил(арил)тритиофосфонатов] S'', S'''-дизопропилдитиоалюминия 55 и 56 (реакция 14). Образованию продуктов ди- и трифосфорилирования в реакции 15, по-видимому, препятствуют мягкие условия реакции и стерические затруднения.



При сравнении реакционной способности триизопропилтритиоалюминия 54 с его изоструктурным кислородсодержащим аналогом - триизопропанолатом алюминия 34 - по отношению к 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидам можно отметить, что тритиоалюминий 54 является более активным, т.к. он реагирует с экзотермическим эффектом, что обусловлено, в основном, различиями в энергиях связей S-Al и O-Al.

Таким образом, установлено, что по формальным признакам основной закономерностью реакций P₄S₁₀ и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с алкил- и фенилборатами, алкоксидными, феноксидными и алкилтиопроизводными алюминия является "внедрение" фрагмента P(S)S

в связи O-B, O-Al или S-Al с образованием соединений с фрагментом P(S)SE (E = B, Al).

* * *

Разработанные методы синтеза борсодержащих производных тиокислот пятивалентного фосфора предоставили возможность провести среди них поиск веществ, обладающих практически полезными свойствами, в том числе пестицидной активностью. С целью поиска фунгицидов борсодержащие производные дитиофосфорных и дитиофосфоновых кислот были переданы на испытания во Всероссийский научно-исследовательский ветеринарный институт (г. Казань). Установлено, что эти соединения обладают фунгистатической активностью по отношению к микроскопическим грибам *Mucor*, *Candida tropicalis* и *Alternaria*.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. В результате впервые проведенного систематического исследования реакций P_4S_{10} и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с алкил- и фенилборатами, триалканольатами и трифенолятом алюминия и триалкилтритиопроизводными алюминия установлено, что эти реакции протекают с раскрытием клеточных и циклических фрагментов S-P-S исходных соединений фосфора и тиофосфорилированием соединений бора и алюминия. Эти реакции по формальным признакам включают "внедрение" структурного фрагмента P(S)S тетрафосфордекасульфида и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов в связи O-B, O-Al и S-Al производных бора и алюминия. На этой основе получены новые типы борсодержащих производных тиокислот пятивалентного фосфора с фрагментом P(S)S-B, а также новый класс ФОС – алюминийсодержащие производные тиокислот пятивалентного фосфора с фрагментом P(S)S-Al.

2. Впервые установлено, что триалкилбораты, трифенилборат, триалканольаты и трифенолят алюминия и триалкилтритиопроизводные алюминия реагируют с P_4S_{10} и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами в использованных условиях с участием одной из трех связей O-B, O-Al и S-Al. Исходные соединения алюминия проявили значительно более высокую реакционную способность по сравнению с алкил- и фенилборатами. Применение ультразвукового облучения в реакциях P_4S_{10} и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с алкил- и фенилборатами привело к снижению температуры и сокращению времени реакции, к повышению, в большинстве случаев, выходов и чистоты борсодержащих производных тиокислот пятивалентного фосфора.

3. Впервые показано, что реакции тиофосфорилирования О,О-диалкилдитиофосфорных кислот с триалкилборатами, 2-гидрокси-1,3,2-диоксабороланами и –боринанами и борной кислотой протекают под воздействием ультразвукового облучения с образованием борсодержащих производных тиокислот пентавалентного фосфора. Новые методы синтеза бор- и алюминийсодержащих производных тиокислот пентавалентного фосфора разработаны на основе реакций аммониевых солей О,О-диалкилдитиофосфорных кислот со фтористым диизобутоксидом и треххлористым алюминием, а также триметилсилилдиалкилтетратиофосфатов с треххлористым алюминием.

4. Среди синтезированных борсодержащих производных дитиофосфорных и дитиофосфоновых кислот найдены вещества, обладающие фунгистатической активностью.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Низамов И. С., Сергеев Г. Г., Батыева Э. С., Альфонсов В. А., Никитин Г. Н. Борорганические эфиры тиокислот фосфора (IV). // 19-ая Всесоюз. конф. по химии и технологии органических соединений серы: Тез. докл. - Казань, 1995. - II часть. - С. 212.
2. Низамов И. С., Сергеев Г. Г., Батыева Э. С., Пудовик А. Н. S-Дитиофосфаты диалкоксибора. // Журн. общ. химии. - 1996. - Т. 66, № 3. - С. 520.
3. Низамов И. С., Сергеев Г. Г., Батыева Э. С., Пудовик А. Н. S-(О-Изопропил-4-метоксифенилдитиофосфонат) О,О'-диизопропилоксиалюминия. // Журн. общ. химии. - 1996. - Т. 66, № 3. - С. 521.
4. Nizamov I. S., Sergeenko G. G., Matseevsky A. V., Alfonsov V. A., Batyeva E. S. Organothiophosphorus derivatives of aluminium, antimony and bismuth. // XI Intern. Conf. on Chemistry of Phosphorus Compounds: Abstracts. - Kazan, 1996. - P. 82.
5. Nizamov I. S., Sergeenko G. G., Matseevsky A. V., Alfonsov V. A., Batyeva E. S. Organothiophosphorus derivatives of aluminium, antimony and bismuth. // Main Group Chem. News. - 1997. - V. 5, N 2-3. - P. 38-39.
6. Низамов И. С., Сергеев Г. Г., Батыева Э. С., Вандюкова И. И., Кацюба С. А., Шагидуллин Р. Р. Три(О,О'-диалкилдитиофосфаты) алюминия. // Журн. общ. химии. - 1998. - Т. 68, № 2. - С. 343.
7. Nizamov I. S., Popovich A. E., Sergeenko G. G., Matseevskii A. V., Batyeva E. S. Silicon, boron and arsenic derivatives of phosphorus(IV) thioacids in synthesis of novel organothiophosphorus compounds. // XIVth Intern. Conf. on Phosphorus Chemistry: Abstracts. - Cincinnati, 1998. P14.

8. Nizamov I. S., Sergeenko G. G., Batyeva E. S. New approaches to boron derivatives of dithiophosphoric and dithiophosphonic acids. // The Fifth Intern. Conf. on Heteroatom Chemistry: Abstracts. - London, Ontario, Canada, 1998. P-52.
9. Низамов И. С., Мацевский А. В., Сергеев Г. Г., Попович А. Е., Батыева Э. С. Синтез новых элементофункционализированных фосфор-сераорганических соединений. // "Петербургские встречи-98". Симпоз. по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений: Тез. докл. - С.-Петербург, 1998. - С. 44.
10. Низамов И. С., Мацевский А. В., Сергеев Г. Г., Батыева Э. С., Абалонин Б. Е., Альфонсов В. А. Синтез и свойства бор-, мышьяк- и сурьмасодержащих производных тиокислот четырехкоординированного фосфора. // Всеросс. конф. "Химия фосфорорганических соединений и перспективы ее развития на пороге XXI века": Тез. докл. - Москва, 1998. - С. 65.
11. Nizamov I. S., Popovich A. E., Sergeenko G. G., Matseevskii A. V., Batyeva E. S. Silicon, boron and arsenic derivatives of phosphorus(IV) thioacids in synthesis of novel organothiophosphorus compounds. // Phosphorus, Sulfur, Silicon. - 1999. - V. 147. - P. 21.
12. Nizamov I. S., Sergeenko G. G., Batyeva E. S., Azancheev N. M., Al'fonsov V. A. Boron derivatives of dithiophosphoric acids. // Heteroatom Chem. - 2000. - V. 11, N 2. - P. 102-106.
13. Nizamov I. S., Sergeenko G. G., Batyeva E. S., Azancheev N. M., Al'fonsov V. A. Dithiophosphoric acids and tetraphosphorus decasulfide in the synthesis of boron dithiophosphates. // Phosphorus, Sulfur, Silicon. - 2000. - V. 158. - P. 157-166.
14. Batyeva E. S., Nizamov I. S., Sergeenko G. G., Nizamov I. D. New organosulfur compounds on the basis of phosphorus sulfides. // 19th Intern. Symp. on the Organic Chemistry of Sulfur: Abstracts. - Sheffield, UK, 2000. - C55.
15. Nizamov I. S., Sergeenko G. G., Batyeva E. S., Azancheev N. M., Al'fonsov V. A. Reactions of 1,3,2,4-dithiadiphosphetane-2,4-disulfides with alkyl borates. // Main Group Chem. - 2000. - V. 3, N 2. - P. 129-138.

Составитель:

Ср

/Г. Г. Сергеев/

Лицензия №0234 от 20.05.98 г.
Отпечатано с готового оригинал-макета
в издательстве "Форт Диалог"

Заказ № 11/009. Тираж 100 экз.. Бумага офсетная.

Казань, ул. Университетская, 17. Тел. 36-73-80, 38-01-02

9-