

0 7 2 8 6 0 9 - /

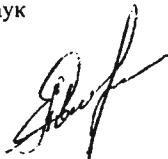
На правах рукописи

ПОПОВИЧ Алексей Евгеньевич

ФУНКЦИОНАЛЬНОЗАМЕЩЕННЫЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ
ПРОИЗВОДНЫЕ ТИОКИСЛОТ ПЯТИВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА.
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

02.00.08 - химия элементоорганических соединений

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Казань - 2002

Работа выполнена в лаборатории фосфорсераорганических 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.,

доктор химических наук,
профессор Левин Я.А.

Ведущая организация:

Казанский государственный
технологический университет

Защита состоится "21 июня 2002 г. в 10⁰⁰ час. на заседании диссертационного совета К 212.081.04 по химическим наукам в Казанском государственном университете им. В.И. Ульянова-Ленина (г. Казань, ул. Кремлевская, 18, Буглеровская аудитория).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского государственного университета им. В.И. Ульянова-Ленина.

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

Автореферат разослан "13 мая 2002 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Зазыбин А.Г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Элементосодержащие производные тиокислот пятивалентного фосфора со структурным фрагментом PS₂E (E = элементы главных подгрупп) привлекают внимание исследователей благодаря их большой роли в решении ряда фундаментальных проблем химии фосфора, таких как вопросы взаимного влияния гетероатомов в системе PS₂E, электронного и пространственного строения, тautомерии, комплексообразования, стереохимии и конформационного анализа. В ряду соединений с фрагментом PS₂E важное место занимают S-силиловые эфиры тиокислот пятивалентного фосфора. Они используются в качестве полупродуктов в синтезе фосфорсераорганических соединений. Богатый синтетический материал и законочертности реакций присоединения и замещения с участием S-силилдитиофосфатов, систематически исследованные в работах Черкасова Р.А. и Кутырева Г.А. с сотрудниками, создали теоретическую базу для дальнейшего изучения синтетических возможностей S-силиловых эфиров тиокислот пятивалентного фосфора. Однако, известные в химической научной и патентной литературе методы синтеза соединений с фрагментом P(S)S-Si разработаны недостаточно и базируются, в основном, на тиокислотах пятивалентного фосфора. В связи с этим, синтез новых типов S-силиловых эфиров тиокислот пятивалентного фосфора и получение на их основе практически полезных фосфорсераорганических соединений являются актуальными как в теоретическом, так и практическом аспектах.

Целью работы является разработка новых методов синтеза S-силиловых эфиров тиокислот пятивалентного фосфора путем исследования реакций тетрафосфордекасульфида и 1,3,2,4-дигидрофосфетан-2,4-дисульфидов с соединениями кремния, содержащими несколько функциональных групп, такими как диаллокси-, триаллокси- и тетрааллоксисиланы, дисилиловые производные диолов и функциональнозамещенных карбоновых кислот, использование полученных дисилиловых производных тиокислот пятивалентного фосфора в качестве полупродуктов в синтезе новых фосфорсераорганических соединений линейного и циклического строения и поиск среди них веществ, обладающих биологической активностью.

Научная новизна и практическая значимость. Впервые проведено систематическое исследование реакций тетрафосфордекасульфида и 2,4-диарил-1,3,2,4-дигидрофосфетан-2,4-дисульфидов с соединениями кремния, содержащими несколько функциональных групп, такими как диаллокси-, триаллокси- и тетрааллоксисиланы, дисилиловые производные диолов и функциональнозамещенных карбоновых кислот. Установлено, что эти реакции протекают с внедрением структурного фрагмента PS₂ тиофосфорилирующих агентов по одной из нескольких связей O-Si или S-Si с образованием силиловых производных тиокислот пятивалентного фосфора с фрагментом P(S)S-Si. Эти продукты в зависимости от их строения и условий реакций могут

подвергаться вторичным превращениям. Полученные соединения применены в качестве полупродуктов в реакциях с бифункционально замещенными органическими и элементоорганическими соединениями для синтеза новых фосфорсераорганических веществ. Оптимальные условия образования и термической стабильности продуктов реакций установлены методом дифференциально-термического анализа (ДТА).

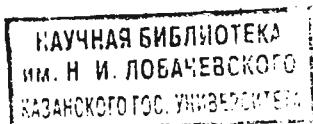
Впервые показано, что ди-, три- и тетрааллоксисиланы вступают во взаимодействие с тетрафосфордекасульфидом или реагентом Лоуссона в мягких условиях с преимущественным разрывом одной из нескольких связей O-Si. Эти реакции останавливаются на стадии образования монофосфорилированных силанов - S-силилдитиофосфатов или S-силиларилдитиофосфонатов. Разработан новый метод синтеза S-силиловых эфиров циклических дитиофосфорных кислот на основе реакций тетрафосфордекасульфида с дисилиловыми производными салицилового спирта или малеиновой кислоты.

Впервые установлено, что дисилиловые производные диолов, силилбензоат и дисилиловые эфиры янтарной и 2-аминобензойной кислот реагируют с 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами с разрывом связи O-Si и образованием S-силиларилдитиофосфонатов, содержащих фрагменты P(S)S-Si, P-O-C(O) или P-O-CH₃. Первичный продукт в случае дисилилового эфира 2-аминобензойной кислоты подвергается вторичному процессу десилилирования с замыканием гетероцикла. Расщепление связи S-Si дисилилового эфира тиогликоловой кислоты при взаимодействии с реагентом Лоуссона приводит к силил(силоксикарбометил)арилтритиофосфонату.

Разработаны удобные методы синтеза новых семичленных фосфациканов с фрагментом P(S)S-X (X = CPh₃, GePh₃, SnPh₃, AsPh₃) на основе реакций S-силил-O-(силоксиалкил)арилдитиофосфонатов, содержащих фрагменты P(S)S-Si и C-O-Si, с тиоацеталиями и дихлор-, диалкилдитио- и диаллоксипроизводными германия, олова и мышьяка. Образующийся в изученных реакциях дифенилфосфагерман в жестких условиях разлагается с образованием гексафенилтритиатригерморана, структура которого установлена методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Реакции O,S-дисилиларилдитиофосфонатов или дисилиларилтритиофосфонатов с этилбромацетатом или диэтилдитиодифенилгерманом протекают с разрывом связи S-Si и образованием S-замещенных O-силиларилдитиофосфонатов или силиларилтритиофосфонатов с фрагментом P-S-X (X = CH₂C(O)O-Et, Ge(S-Et)Ph₂).

Среди синтезированных кремний- и германийсодержащих производных тиокислот пятивалентного фосфора найдены вещества, обладающие фунгицидной и фунгистатической активностью.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на итоговых научных конференциях Казанского научного центра РАН (Ка-



зань, 1997-2001 г.г.), симпозиуме по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений “Петербургские встречи-98” (С.-Петербург, 1998 г.) и XIV-ой Международной конференции по химии фосфора (Цинциннати, 1998 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 работ, в том числе 2 статьи в ведущих отечественных научных журналах, 3 статьи в международных журналах, тезисы 1 доклада на всероссийской конференции и тезисы 1 доклада на международной конференции.

Объем работы. Диссертация изложена на 144 страницах машинописного текста, включая 4 таблицы, 18 рисунков и библиографию из 176 литературных ссылок. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы и приложения. В первой главе приведен литературный обзор, посвященный методам синтеза, строению и свойствам силиловых эфиров тиокислот пятивалентного фосфора. Во второй главе обсуждаются результаты исследований автора. В третьей главе приводится описание экспериментов. Таблицы с данными рентгеноструктурного анализа, фунгицидной и фунгистатической активности и рисунки спектров полученных соединений вынесены в приложение.

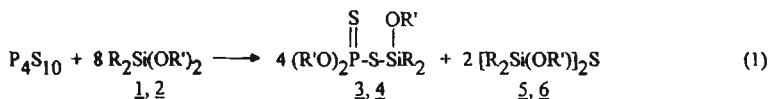
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В соответствии с темой диссертационной работы поставлена цель разработать удобные методы синтеза новых силиловых производных тиокислот пятивалентного фосфора на основе исследования реакций P_4S_{10} и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с соединениями кремния, содержащими несколько функциональных групп, и органических соединений с несколькими триметилсилильными группами.

1. Реакции тетрафосфордекасульфида и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с силанами, содержащими несколько аллокси-групп

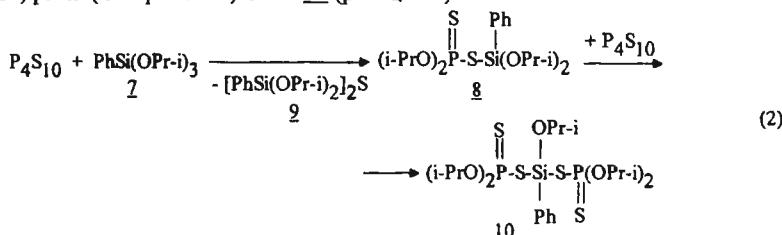
Ранее была изучена реакция P_4S_{10} с тетрааллоксисиланами, при проведении которой при 160-170 °C выделены триалкилтетратиофосфаты, триалкилтритиоfosфиты, диалкилсульфиды и алкилполисилоксаны (Благовещенский В.С. с сотрудниками, 1969; Коетзи Дж. с сотрудниками, 1972). Можно предположить, что эти соединения являются вторичными, которые образуются при разложении первичных продуктов в жестких условиях. Поэтому необходимо установить структуру этих первичных продуктов. Для решения этой задачи следует прежде всего найти оптимальные условия образования первичных продуктов и выяснить глубину протекания реакций P_4S_{10} с силанами, содержащими несколько аллокси-групп у атома кремния. В связи с этим исследована реакция P_4S_{10} с диметил(дизобутокси)силаном 1 и дифенил(диметокси)силаном 2 (реакция 1). Подбор оптимальных условий реакций P_4S_{10} с аллоксисиланами проведен методом ДТА. Установлено, что

при комнатной температуре реакция протекает с участием одной из двух связей O-Si и приводит к образованию O,O-диизобутил-S-диметил(изобутокси)силандитиофосфата 3 и O,O-диметил-S-дифенил(метокси)силандитиофосфата 4 (с выходами до 70 %) и бис(аллоксисилил)сульфидов 5 и 6, соответственно.

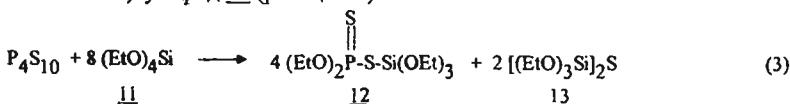


$\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{Bu-i}$ (1, 3, 5); $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{Me}$ (2, 4, 6)

Таким образом, в выбранных условиях реакция P_4S_{10} с диаллоксисилинами останавливается на стадии образованияmonoфосфорилированных силанов. В отличие от этого в реакционной смеси P_4S_{10} с фенил(триизопропокси)силаном 7 при комнатной температуре наряду с первичным O,O-диизопропил-S-фенил(дизопропокси)силандитиофосфатом 8 образуется вторичный продукт тиофосфорилирования - бис(дизопропилдитиофосфато)фенил(изопропокси)силан 10 (реакция 2).



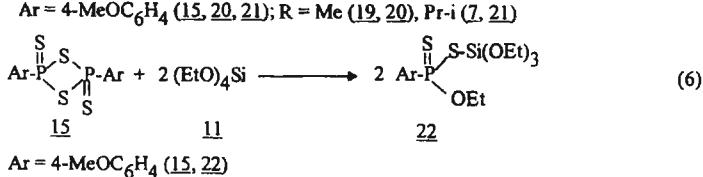
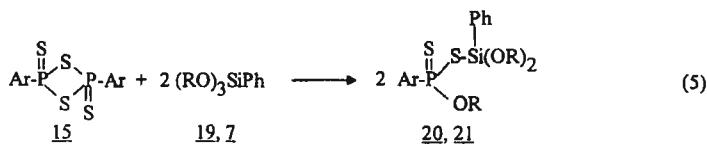
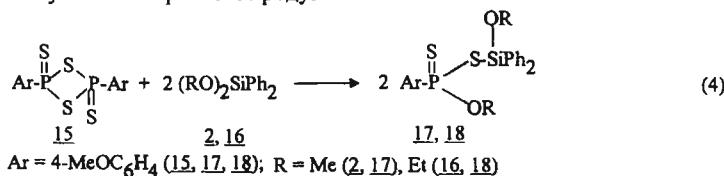
Учитывая результаты реакций 1 и 2, вновь исследована реакция P_4S_{10} с тетраэтоксисиланом. При проведении этой реакции при комнатной температуре получены O,O-диэтил-S-(триэтокси)силандитиофосфат 12 и бис(триэтоксисилил)сульфид 13 (реакция 3).



Таким образом, при проведении реакций декасульфида фосфора с ди-, три- и тетрааллоксисилинами в мягких условиях первоначально получаются monoфосфорилированные продукты. В более жестких условиях образуются вторичные продукты.

Известно, что эффективными тиофосфорилирующими агентами являются также органические производные тетрафосфордекасульфида 1,3,2,4-ди-тиадифосфетан-2,4-дисульфидного строения. В связи с этим, поставлена цель установить, будут ли реакции 2,4-диарил-1,3,2,4-ди-тиадифосфетан-2,4-дисульфидов с силанами, содержащими несколько аллокси-групп у атома

кремния, останавливаясь на стадии образования моноfosфорилированных силанов или протекать более глубоко. Для решения этой задачи исследованы взаимодействия реагента Лоуссона 15 с дифенил(диметокси)силаном 2 и дифенил(диэтилокси)силаном 16, фенил(триметокси)силаном 19 и тетраэтокси-силаном 11 (реакции 4, 5 и 6). С помощью метода ДТА найдены оптимальные условия проведения этих реакций. Установлено, что реакции 4, 5 и 6 при комнатной температуре протекают с участием одной из нескольких связей O-Si и останавливаются на стадии образования O-алкил-S-дифенил(алококси)силил-4-метоксифенилдитиофосфонатов 17 и 18 (реакция 4), O-алкил-S-фенил(диалококси)силил-4-метоксифенилдитиофосфонатов 20 и 21 (реакция 5) и O-этил-S-триэтилоксилил-4-метоксифенилдитиофосфоната 22 (реакция 6), соответственно (с выходами до 76 %). Реакции 4, 5 и 6 протекают гладко. Контроль хода реакций методом спектроскопии ЯМР ³¹P показывает отсутствие вторичных продуктов.

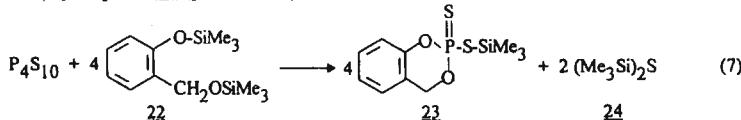


Таким образом, реакции P_4S_{10} и 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с силанами, содержащими две, три и четыре аллокси-группы у атома кремния, в мягких условиях протекают с преимущественным разрывом одной связи O-Si и образованием моноfosфорилированных силанов с фрагментом $\text{P}(\text{S})\text{S}-\text{Si}$.

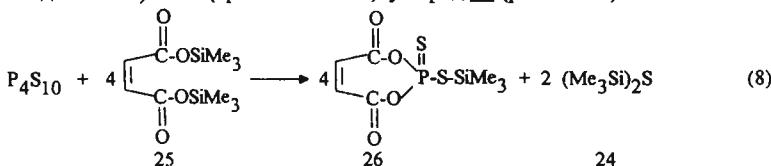
2. Реакции тетрафосфордекасульфида с дисилиловыми производными салицилового спирта и малеиновой кислоты

Ранее в нашей лаборатории была найдена реакция гетероциклизации дисилиловых производных диолов под действием P_4S_{10} (Низамов И.С., Баты-

ева Э.С., Альфонсов В.А. с сотрудниками, 1992). В развитие этого направления поставлена цель получить фосфорсераорганические гетероциклические соединения с более широким варьированием структуры путем использования дисилиловых производных диолов и дикарбоновых кислот. Найдено, что взаимодействие P_4S_{10} с 1-триметилсилоxи-2-(триметилсилоxисиметил)бензолом 22 протекает при ~ 20 °C с образованием 2-тиоксо-2-триметилсилилтио-1,3,2-бензодиоксафосфоринана 23 (с выходом 82 %) и бис(триметилсилил)сульфида 24 (реакция 7).



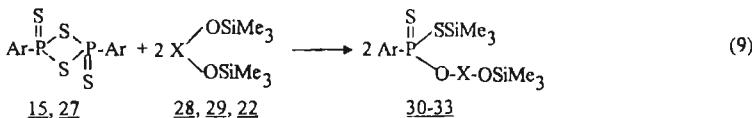
Показано, что в эти реакции гетероциклизации можно вводить дисилиловые эфиры дикарбоновых кислот. Так, перемешивание смеси P_4S_{10} с дисилиловым эфиром малеиновой кислоты 25 при ~ 20 °C в среде бензола дает 2-тиоксо-2-триметилсилилтио-4,7-диоксо-1,3,2-диоксафосфеп-5,6-ен 26 (с выходом 82 %) и бис(триметилсилил)сульфид 24 (реакция 8).



Таким образом, реакции 7 и 8 открывают простой и удобный путь к синтезу силиловых эфиров циклических дитиофосфорных кислот, исходя непосредственно из промышленно доступного P_4S_{10} .

3. Реакции 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с дисилиловыми производными диолов и синтез фосфациклланов на их основе

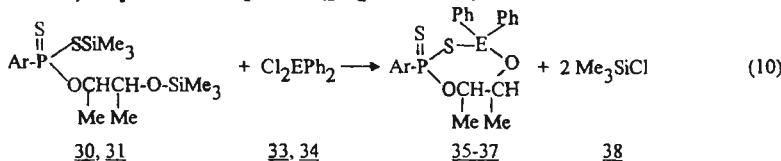
Другим подходом к синтезу фосфорсераорганических соединений могут служить реакции 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с дисилиловыми производными бифункционально замещенных органических соединений. Установлено, что взаимодействие 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов 15 и 27 с 2,3-бис(триметилсилоxи)бутаном 28, 1,3-бис(триметилсилоxи)-2,2-диметилпропаном 29 и 1-триметилсилоxи-2-(триметилсилоxисиметил)бензолом 22 при 20-70 °C останавливается на стадии образования [O-(триметилсилоxи)алкил]-(S-триметилсилил)арилдитиофосфонатов 30-33 (реакция 9).



$\text{Ar} = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ (15, 30, 37, 39), $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{X})_2$ (33, 38);

$\text{X} = \text{Me}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Me}$ (28, 30, 31); $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2$ (29, 32);  CH_2 (22, 33)

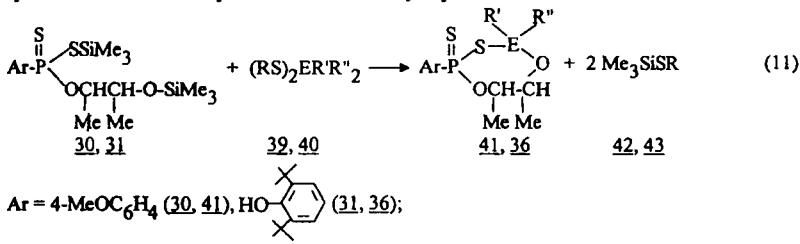
Силилдитиофосфонаты 30-33 содержат фрагменты PSSiMe_3 , COSiMe_3 и две хорошо уходящие триметилсилильные группы. Поэтому они использованы в качестве полуупродуктов в синтезе фосфацикланов. Найдено, что реакция S-силилдитиофосфонатов 30 и 31 с дифенилдихлоргерманом 33 и дифенилдихлорстаннаном 34 протекает в среде бензола при $20-50^\circ\text{C}$ с разрывом связей S-Si и O-Si и двух связей Cl-E (E = Ge, Sn) и элиминированием обеих триметилсилильных групп. В выбранных условиях образуются 2-арил-2-тиоксо-4,4-дифенил-6,7-диметил-1,5,3,2,4-диоксатиафосфагермепаны 35 и 36 и соответствующий 1,5,3,2,4-диоксатиафосфастаннепан 37 (с выходами 65-85 %) и триметилхлорсилан 38 (реакция 10).



$\text{Ar} = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ (30, 35, 37), $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{X})_2$ (31, 36); E = Ge (33, 35), Sn (34, 37)

Тиоацетали и бис(алкилтио)германы также введены в реакции с S-силилдитиофосфонатами 30 и 31 с целью получения новых фосфацикланов. Так, S-силилдитиофосфонат 30 реагирует с дизопропилдитиоацеталем бензальдегида 39 при кипячении в среде бензола с образованием [2-(4-метоксифенил)-2-тиоксо-4-фенил-6,7-диметил-1,5,3,2-диоксатиафосфепана 41 и триметил(изопропокси)силана 41 (реакция 11). Методом ДТА установлено, что реакция S-силилдитиофосфоната 31 с дифенил(дизилдитио)германом 40 начинается при 107°C . В результате проведения этой реакции при 125°C образуются фосфагермепан 36 и триметил(этилтио)силан 43 (реакция 11). Идентификация соединения 36, полученного в реакции 11, проведена сравнением его физико-химических констант и параметров спектров с данными образца вещества 36, выделенного из реакции 10. Таким образом, структура

фосфагермепана 36 подтверждена проведением встречного синтеза. Строение соединений 36, 37 и 41 наряду со спектральными методами установлено криоскопическим определением молекулярных весов.



Известно, что четырех- и пятичленные фосфациклоаны с фрагментом $\text{P}(\text{S})\text{S-Ge}$ термически нестабильны (Баррау Дж. с сотрудниками, 1986). В связи с этим, поставлена цель установить термическую стабильность полученных фосфагермепанов. Метод ДТА показывает, что соединение 36 начинает разлагаться при 155°C . В результате этого получаются хорошо образованные монокристаллы 1,3,5-гексафенил-2,4,6,1,3,5-тритиатригерморана 44, структура которого установлена методом РСА (рис.), проведенного д.х.н. И. А. Литвиновым и к.х.н. Д. Б. Криволаповым (ИОФХ им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН).

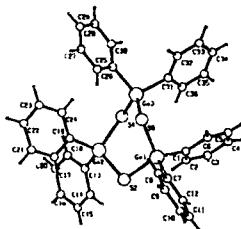
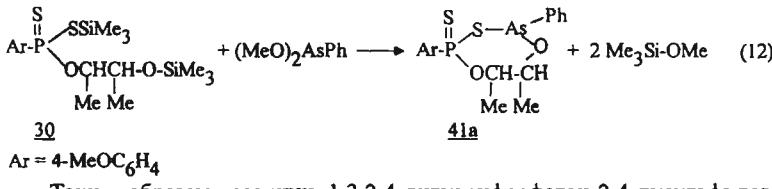


Рис. Геометрия молекулы 1,3,5-гексафенил-2,4,6,1,3,5-тритиатригерморана 44.

Показано, что тритиатригерморан 44 в кристаллической фазе находится в термодинамически наиболее устойчивой конформации твист-кресла. Таким образом, термическое разложение фосфагермепана 36 приводит к циклическому тримерному сульфиду дифенилгермания 44.

Представляет интерес определить границы применимости предложенного метода синтеза фосфациклоанов. Для решения этой задачи в аналогичные реакции циклизации решено ввести эфиры кислот трехвалентного мышьяка. Найдено, что в результате замещения обеих триметилсилильных

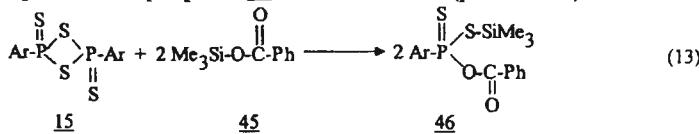
групп дисилилдитиофосфоната 30 при обработке фенил(О,О-диметил)арсонитом при ~20 °C получается 2-(4-метоксифенил)-2-этокси-4-фенил-6,7-диметил-1,5,3,2-диоксатиаfosфарепан 41a и trimetil(метокси)силан (реакция 12). Определение молекулярного веса соединения 41a методом криоскопии подтверждает его структуру.



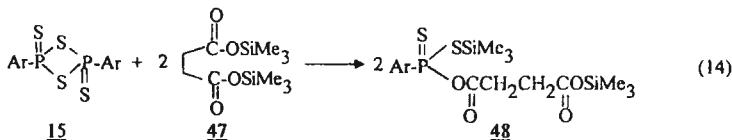
Таким образом, реакции 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с дисилиловыми производными диолов приводят к образованию дисилилдитиофосфонатов, которые можно применять в качестве полупродуктов в синтезе новых фосфациклических соединений.

4. Реакции 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с mono- и дисилиловыми эфирами карбоновых и функциональноназамещенных карбоновых кислот

До наших работ реакции 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с mono- и дисилиловыми эфирами функциональноназамещенных карбоновых кислот оставались неисследованными. Между тем эти реакции могут привести к новым фосфорсераорганическим соединениям. В связи с этим найдено, что при действии trimetilсилилового эфира бензойной кислоты 45 на реагент Лоуссона 15 при 100 °C образуется S-trimetilсилил-O-бензоил-4-метоксифенилдитиофосфонат 46 с выходом 62 % (реакция 13).

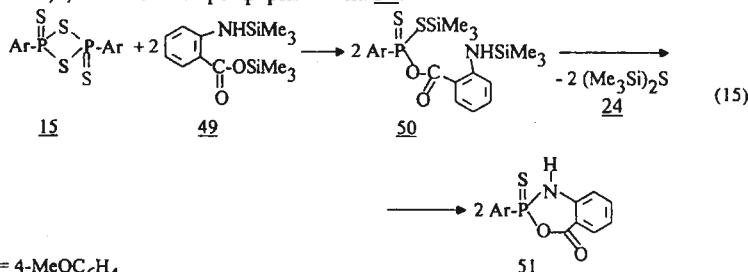


Таким образом, показано, что связь O-Si во фрагменте C(O)-O-Si trimetilсилилового эфира бензойной кислоты 45 может расщепляться под действием 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов. В развитие этого направления установлено, что взаимодействие реагента Лоуссона 15 с дисилиловым эфиром янтарной кислоты 47 при 50 °C протекает с участием одной из двух связей O-Si и останавливается на стадии образования первичного продукта линейного строения — S-trimetilсилил-O-(1,3-диоксо-2-trimetilсилоксибутил)-4-метоксифенилдитиофосфоната 48 (реакция 14).



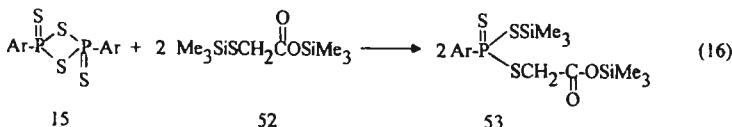
$\text{Ar} = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$

В отличие от этого, установлено, взаимодействие дисилилового эфира 2-аминобензойной кислоты 49 с реагентом Лоуссона 15 протекает более глубоко и включает гетероциклизацию (реакция 15). При проведении этой реакции при комнатной температуре в среде бензола сначала образуется S-триметилсилил-O-(2-триметилсилиламиноbenзоил)-4-метоксифенилдитиофосфонат 50, полученный с разрывом связи O-Si. При последующем нагревании вещества 50 до 40°C происходит выделение бис(триметилсилил)сульфида 24 и замыкание цикла с образованием кристаллического 2-(4-метоксифенил)-2-тиоксо-1,3,2-бензоксазафосфорин-4-она 51.



$\text{Ar} = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$

Представляет интерес выяснить также химическое поведение дисилиловых эфиров других функциональнозамещенных карбоновых кислот, например, дисилилового эфира тиогликолевой кислоты 52, по отношению к реагенту Лоуссона 15. Найдено, что в этой реакции при комнатной температуре образуется S-триметилсилил-S'-(O-триметилсилил)карбоксиметил-4-метоксифенилтириотиофосфонат 53 (реакция 16). Таким образом, эта реакция протекает с разрывом более активной связи S-Si.



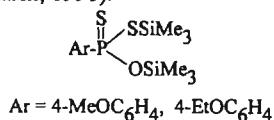
$\text{Ar} = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$

Таким образом, реакции 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с дисилиловыми эфирами функциональнозамещенных карбоновых кислот мо-

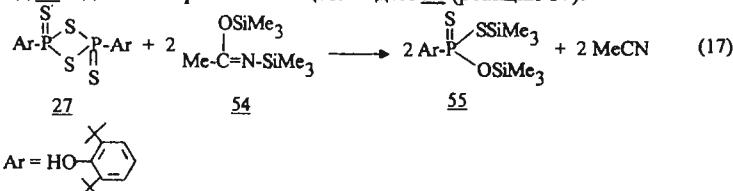
гут завершаться получением фосфатилланов или останавливаться на стадии образования их предшественников линейного строения.

5. О,S-Дисилилдитиофосфонаты в синтезе фосфорсераорганических соединений

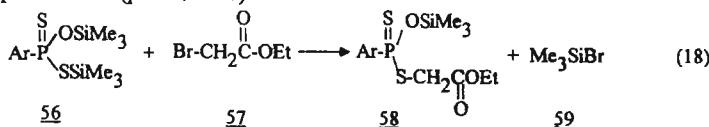
В ряду силицирующих агентов широко применяется бис(триметилсилил)ацетамид, который ранее был использован в нашей лаборатории для получения O,S-дисилилдитиоfosфонатов (Низамов И.С., Батыева Э.С., Альфонсов В.А. с сотрудниками. 1991).



В развитие этого направления синтезирован O,S-дисилилдитиофосфонат 55, содержащий объемный арильный заместитель, в реакции 2,4-бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфид 27 с дисилированным ацетамидом 54 (реакция 17).



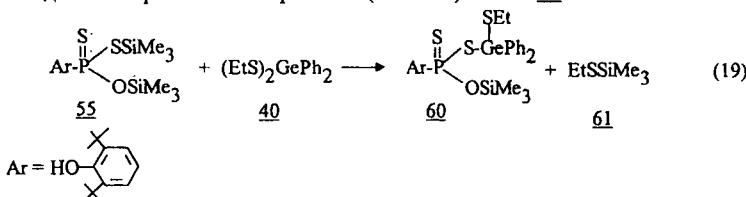
O,S-Дисилилдитиофосфонаты имеют связи S-Si и O-Si, а также две хорошо уходящие триметилсilyльные группы. Поэтому эти соединения можно применять в качестве полупродуктов в синтезе новых фосфорсераорганических соединений. С этой целью использован этиловый эфир бромуксусной кислоты 57, который имеет две уходящие группы: атом брома и этокси-группу. Установлено, что при комнатной температуре взаимодействие O,S-бис(триметилсilyль)-4-метоксифенилдитиофосфоната 56 с этилбромацетатом 57 протекает с расщеплением связей C-Br и S-Si и образованием O-триметилсilyль-S-(карбоэтокси)метил-4-метоксифенилдитиофосфоната 58 и три-метилбромсилана (реакция 18).



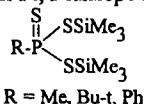
$\text{Ar} = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$

O,S-Дисилилдитиофосфонаты использованы также для получения эле-

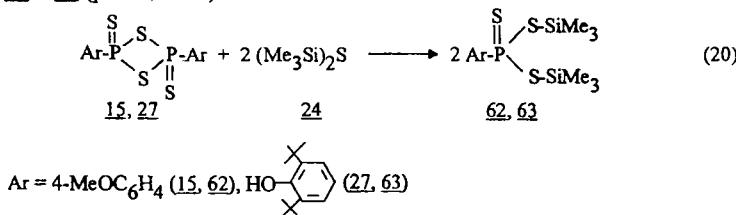
ментосодержащих производных тиокислот пятивалентного фосфора. Так, O,S-дисилилдитиофосфонат 55 под влиянием дифенил(диэтилтио)германа 40 при комнатной температуре в течение 4 ч в среде бензола превращается в O-триметилсилил-S-(этилтио)дифенилгермил-3,5-ди-трит-бутил-4-гидроксифенилдитиофосфонат 60 (с выходом 60 %) (реакция 19). Эта реакция сопровождается образованием триметил(этилтио)силана 61.



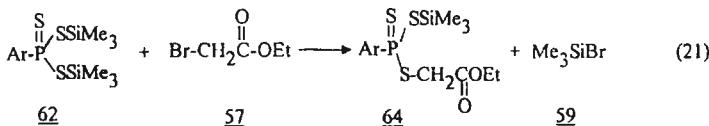
В качестве полупродуктов в синтезе фосфорсераорганических соединений ранее были использованы также дисилилтритиоfosfonаты (Хан Й, Натаниэль Т., 1986, 1987; Роески Г., Реммерс Г., 1977) общей формулы



Этот ряд дисилилтритиоfosfonатов расширен нами получением бис(триметилсилил)арилтритиоfosfonатов 62 и 63 в реакции бис(триметилсилил)сульфида 24 с 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами 15 и 27 (реакция 20).



Дисилилтритиоfosfonаты содержат две связи S-Si. Поэтому можно ожидать, что их реакции с бифункционально замещенными органическими соединениями завершатся образованием новых фосфорсераорганических соединений. Так, в реакции бис(триметилсилил)-4-метоксифенилтритиоfosfonата 62 с этилбромацетатом 57 образуются O-триметилсилил-S-(карбоэтокси)метил-4-метоксифенилтритиоfosfonат 64 и триметилбромосилен 59 (реакция 21). При этом расщепляется одна из двух связей S-Si и связь Br-C.



В заключение, следует отметить, что реакции P_4S_{10} и 1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с соединениями кремния, содержащими несколько функциональных групп, приводят к первичным функциональнозамещенным кремнийсодержащим производным тиокислот пятивалентного фосфора с фрагментом $\text{P}(\text{S})\text{S-Si}$. Эти первичные продукты в зависимости от их строения и условий реакций далее могут подвергаться более глубоким превращениям, в том числе гетероциклизации. Дисилиловые эфиры дитиофосфоновых и тритиофосфоновых кислот могут быть применены в качестве полупродуктов для синтеза фосфорсераорганических соединений линейного и циклического строения.

* * *

Рассмотренные выше новые методы синтеза кремний- и других элементодержащих производных тиокислот пятивалентного фосфора предоставили возможность провести среди них поиск веществ, обладающих практически полезными свойствами. С целью поиска fungицидов полученные S-силилдитиофосфат 36, S-силилдитиофосфонаты 31-33, 46 и 48, фосфацикланы 36 и 41 и триатриглерморан 44 были переданы на испытания в Казанский научно-исследовательский институт эпидемиологии и микробиологии. Установлено, что противогрибковыми свойствами по отношению к дрожжеподобным грибам обладают S-силилдитиофосфонаты 32, 46 и 48 и фосфагермепан 36. Фосфациклан 41 проявил fungистатическую активность по отношению к мицелиальным дерматофитам.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1) Впервые установлено, что реакции тетрафосфордекасульфида и 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с соединениями кремния, содержащими несколько функциональных групп, такими как диаллокси-, триаллокси- и тетрааллоксисиланы, дисилиловые производные диолов и функциональнозамещенных карбоновых кислот, протекают с внедрением структурных фрагментов $\text{P}(\text{S})\text{S}$ тиофосфорилирующих агентов по одной из нескольких связей O-Si или S-Si с образованием силиловых производных тиокислот пятивалентного фосфора с фрагментом $\text{P}(\text{S})\text{S-Si}$.

2) Впервые показано, что ди-, три- и тетрааллоксисиланы вступают во взаимодействие с тетрафосфордекасульфидом или реагентом Лоуссона в мягких условиях с преимущественным разрывом одной из нескольких связей O-Si и образованием S-силилдитиофосфатов и S-силиларилдитиофосфо-

натов.

3) Разработан новый метод синтеза S-силиловых эфиров циклических дитиофосфорных кислот на основе реакций тетрафосфордекасульфида с дисилиловыми производными салицилого спирта и малениновой кислоты.

4) Впервые установлено, что дисилиловые производные диолов, силилбензоат и дисилиловые эфиры янтарной и 2-аминобензойной кислот реагируют с 2,4-диарил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидами с разрывом связи O-Si и образованием S-силиларилдитиофосфонатов, содержащих фрагменты P(S)S-Si, P-O-C(O) или P-O-CH₃. Расщепление связи S-Si дисилилового эфира тиогликоловой кислоты при взаимодействии с реагентом Лоуссона приводит к силил(силоксикарбометил)арилтритиофосфонату.

5) Впервые синтезированы семичленные фосфациклоаны с фрагментом P(S)S-X (X = CHPh, GePh₂, SnPh₂, AsPh) на основе реакций S-силил-O-(силоксиалкил)арилдитиофосфонатов, содержащих фрагменты P(S)S-Si и C-O-Si, с тиоацетальями и дихлор-, диалкилдитио- и диалкокси производными германия, олова и мышьяка. Реакции O,S-дисилиларилдитиофосфонатов или дисилиларилтритиофосфонатов с этилбромацетатом или диэтилдитиодифенилгерманом протекают с разрывом связи S-Si и образованием S-замещенных O-силиларилдитиофосфонатов или силиларилтритиофосфонатов с фрагментом P-S-X (X = CH₂C(O)O-Et, Ge(S-Et)Ph₂).

6) Среди синтезированных кремний- и германийсодержащих производных тиокислот пятивалентного фосфора найдены вещества, обладающие fungicidной и fungistaticкой активностью.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Низамов И. С., Попович А. Е., Батыева Э. С. Новые данные о реакции тетрафосфордекасульфида с тетраэтоксисилианом. // Журн. общ. химии. - 1998. - Т. 68, № 10. - С. 1751.
2. Низамов И. С., Матеевский А. В., Сергеенко Г. Г., Попович А. Е., Батыева Э. С. Синтез новых элементофункционализированных фосфорсераорганических соединений. // "Петербургские встречи-98". Симп. по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений: Тез. докл. - С.-Петербург, 1998. - С. 44.
3. 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.
4. Низамов И. С., Попович А. Е., Батыева Э. С. Новый семичленный гетероцикл - [2-(4-метоксифенил)]-2-тиоксо-4,4-дифенил-6,7-диметил-1,5,3,2,4-диоксатиофосфагермепан - на основе реагента Лоуссона. // Журн. общ. химии. - 1998. - Т. 68, № 12. - С. 2059-2060.
5. 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.
6. Nizamov I. S., Popovich A. E., Batyeva E. S., Azancheev N. M., Al'fonsov V. A. Reactions of tetraphosphorus decasulfide and Lawesson's reagent with silanes containing a few Si-O bonds. // Phosphorus, Sulfur, Silicon. - 2000. - V. 158. - P. 167-178.
7. Nizamov I. S., Popovich A. E., Batyeva E. S., Alfonsov V. A. New methods of syntheses of silyl derivatives of phosphorus(V) thioacids on the basis of tetraphosphorus decasulfide, 1,3,2,4-dithiadiphosphetane-2,4-disulfides and bis(trimethylsilyl)acetamide. // Heteroatom Chem. - 2000. - V. 11, N 4. - P. 276-280.

Тираж 100 экз. Заказ 141

Офсетная лаборатория Казанского государственного
технологического университета
420015, Казань, К. Маркса, 68

