

Предисловие научного редактора

Предисловие

Введение

1 Межфазный катализ

2 Реакции фосфорорганических карбанионов

2.1. СН-Кислотность

2.1.1. СН-Кислотность фосфорорганических соединений

2.2. Реакция Виттига

2.2.1. Реакция Виттига в двухфазных системах

2.3. Реакция Хорнера

2.3.1. Реакция Хорнера в условиях МФК

2.4. СН-Алкилирование

2.4.1. СН-Алкилирование фосфорорганических соединений

2.4.1.1. СН-Алкилирование солей фосфония

2.4.1.2. СН-Алкилирование фосфорильных СН-кислот

2.4.1.3. СН-Ацилирование. Фосфорилирование

3 Реакции РН-кислот

3.1. РН-Кислотность

3.2. Реакция Михаэлиса и Беккера

3.2.1. Реакция Михаэлиса и Беккера в двухфазных системах

3.2.2. Реакция Михаэлиса и Беккера в ряду тиосоединений

3.3. Присоединение гидрофосфорильных соединений к кратным связям

3.3.1. Реакция Пудовика

3.3.1.1. Реакция Пудовика в условиях МФК

3.3.2. Реакция Абрамова

3.4. РН-Алкилирование фосфинов

3.5. Реакция Тодда--Атертона

4 Алкилирование элементного фосфора

5 Фосфорорганические реакции органических О-, S- и N-анионов

5.1. ОН-, SH- и NH-кислотность

5.2. Алкилирование фосфорорганических ОН-, SH- и NH-кислот

5.2.1. Алкилирование ОН-кислот фосфора

5.2.2. Алкилирование тиокислот фосфора

5.2.3. Алкилирование амидов кислот фосфора

5.3. Реакции ОН-, SH- и NH-ацилирования. Фосфорилирование

5.3.1. Межфазное ОН- и NH-ацилирование

5.3.2. Межфазное ОН- и NH-фосфорилирование

6 Другие реакции фосфорорганических соединений

7 Фосфорорганические катализаторы межфазных реакций

7.1. Разнообразные фосфорорганические соединения в качестве катализаторов межфазных реакций

7.2. Имобилизованные фосфорорганические катализаторы

7.2.1. Природа полимера

7.2.2. Степень заполнения полимера каталитическими центрами

7.2.3. Влияние длины пendantsной цепочки

7.2.4. Природа каталитических центров

7.2.5. Тип катализируемой реакции

7.2.6. Роль растворителя

7.3. Фосфониевые катализаторы вулканизации фторкаучуков

8 Фосфорорганические лиганды в металлокомплексном межфазном катализе

9 Хиральные фосфорорганические лиганды в катализаторах асимметрического синтеза

9.1. Асимметрический металлокомплексный катализ

9.2. Асимметрический межфазный катализ

Заключение

Литература

Предисловие научного редактора

Серьезные научные монографии обзорного характера мало кто читает "от корки до корки". Их используют как практическое руководство для получения систематизированных данных для конкретной цели. Среди немногих весь труд целиком в обязательном порядке читает научный редактор. Но именно ему выпадает удовольствие оценить не только содержание, но и архитектуру книги.

Монография М.И.Кабачника и Т.А.Мастрюковой "Межфазный катализ в фосфорорганической химии" после долгих "пустых" лет отсутствия обобщающих работ по межфазному катализу (МФК) открывает нам новую, малоизвестную его страницу.

Удивительно, что после того, как фосфорсодержащий катализатор был применен одним из первых в МФК, направление не получило развития. Только спустя годы было показано, что для фосфорорганической химии гораздо важнее не создание и применение новых фосфорорганических катализаторов, а принципиальная возможность проведения синтезов столь лабильных соединений в "обычных" условиях без применения абсолютно сухих растворителей, без инертных и сухих газовых атмосфер, при более низких температурах и с лучшими выходами. Те, кто постоянно работает в области МФК, сразу скажут, что это трюизм: в абсолютном большинстве случаев применение МФК приводит именно к указанным выше результатам. Соответственно, основное направление применения МФК в настоящее время -- это внедрение этого метода в промышленные процессы. Однако заслуга авторов -- и это хорошо видно, если читаешь всю книгу подряд, -- в том, что они показали, как МФК преобразует целую огромную и необычайно важную область органической химии.

Для практика-синтетика будет важно и интересно узнать весь ход выбранной им темы, так как авторы любой вопрос начинают *ab ovo*, с самых первых работ и до последних лет. Такая структура разделов позволяет читателю самому выбрать нужные работы, а работ этих свыше пятисот!

Авторы не ставили своей целью подробное обсуждение механизма МФК, хотя явно тяготеют к той его форме, которая называется "межфазный перенос" и является только одной из форм такого глубокого явления, как МФК. Однако присущий авторам такт и универсальный взгляд на предмет МФК позволяют с доверием относиться ко всем их предположениям о механизмах рассматриваемых реакций. Авторы и сами внесли немалый вклад в изучение реакций фосфорорганических соединений в гетерофазных условиях. Обширный синтетический материал, собранный в монографии, несомненно

привлечет внимание всех химиков-органиков, а книга будет хорошим справочником в любой лаборатории.

Научный редактор, докт. хим. наук *С.С.Юфит*

Предисловие

Мы предлагаем читателю книгу, посвященную применению межфазного катализа в химии фосфорорганических соединений. Занимаясь уже много лет синтезом и исследованием фосфорорганических веществ, авторы на своем опыте убедились в той неоценимой помощи, которую оказывают методы межфазного катализа химику-синтетику.

Методы межфазного катализа, несмотря на простоту выполнения синтезов, представляют сложнейшую задачу физико-химического анализа их механизмов, существа происходящих процессов и действующих закономерностей. В этой области выполнен ряд превосходных исследований, и опубликовано большое число статей. Представление о них могут дать, например, прекрасные книги Э.Демлова и З.Демловой "Межфазный катализ" и С.С.Юфита "Механизм межфазного катализа".

Результаты этих исследований важны и увлекательны. Все же следует признать, что состояние вопроса о механизмах и закономерностях межфазных процессов оставляет химику-синтетику обширное поле для синтетических поисков. Знание литературы, существа задачи, опытность и интуиция химика-экспериментатора, помноженные на настойчивость и систематичность отыскания оптимальных условий реакции, неизменно приводят к нахождению новых путей синтеза целевых веществ.

Авторы этой книги прошли жизненную школу органиков-синтетиков. Они хорошо знают, сколько труда, огорчений и радостей предшествуют разработке хорошего синтетического метода.

Поэтому при составлении этой книги перед нами стояла задача помочь химику синтетику-фосфорорганику овладеть методами межфазного катализа для решения самых разных синтетических задач химии -- в данном случае -- химии фосфорорганических соединений.

Если в этом отношении книга выполнит поставленную задачу, авторы сочтут себя вознагражденными за проделанный труд.

Введение

Пожалуй, ни один синтетический метод в органической химии не получил столь быстрого и широкого распространения как метод межфазного катализа (МФК). Зародившись в середине 60-х -- начале 70-х гг. как реакция двухфазного каталитического алкилирования карбанионов, он быстро нашел применение в самых разнообразных реакциях органической химии. Сюда относятся реакции алкилирования анионов различных органических СН-, NH-, OH-, SH- и PH-кислот, обмена галогенов, получения нитрилов и простых и сложных эфиров, процессы двойственного реагирования амбидентных анионов, реакции изомеризации, водородного обмена, присоединения к двойным С--С и С--N-связям, реакции альдольной и аналогичных конденсаций, гидролиза, beta-элиминирования, реакции Виттига и Хорнера, реакции нуклеофильного ароматического замещения, генерирования и присоединения карбенов и многие другие. Практически не осталось такой области органической химии, в которой не нашел бы

применения метод МФК. Кроме органической химии, метод МФК распространился на химию неорганическую, аналитическую, электрохимию, фотохимию и, особенно, на химию высокомолекулярных соединений.

Появились многочисленные публикации, посвященные механизму МФК. Несмотря на практическую простоту и доступность проведения реакций МФК, их детальный механизм, оказавшийся очень сложным, потребовал различных физических и физикохимических исследований, и, надо признать, до сих пор в механизме МФК остается много неясных вопросов, которые еще ждут своего разрешения.

Количество публикаций, посвященных исследованию явления МФК или его использованию в органическом синтезе, измеряется сотнями в год. Уже вскоре после появления этого нового синтетического метода, начали публиковаться обзоры и монографии, посвященные МФК. Из монографий и сборников, появившихся на русском языке, отметим книги: В.Вебера и Г.Гокеля "Межфазный катализ в органической химии" (перевод с английского, 1980); Л.А.Яновской и С.С.Юфита "Органический синтез в двухфазных системах" (1982); С.С.Юфита "Механизм межфазного катализа" (1984); очень обстоятельную книгу Э.Демлова и З.Демловой "Межфазный катализ" (перевод с английского, 1987). Сборник "Межфазный катализ, химия, катализаторы и применение" (под редакцией Ч.М.Старкса, 1991) содержит русские переводы обзорных докладов, прочитанных на симпозиуме, посвященном успехам межфазного катализа и организованном Американским химическим обществом в 1985 г. в Чикаго. Отметим, наконец, книгу Ю.Ш.Гольдберга "Избранные главы межфазного катализа" (Рига, 1989) и обзорные статьи в Известиях АН (1995. N11. Серия химическая) и др.

Еще больше список обзорных статей, появившихся за 20 лет в мировой химической литературе, в частности в журнале "Успехи химии", в тезисах или трудах конференций по МФК или в виде отдельных глав сборников, посвященных органическому синтезу. Целый номер ЖВХО им. Д.И.Менделеева (1986. N2) посвящен МФК.

Химическая промышленность разных стран уже выпускает в продажу реактивы, предназначенные для исследований в области МФК, а некоторые из них в количествах, необходимых для осуществления МФК в промышленном масштабе.

В химии фосфорорганических соединений метод МФК появился вскоре после его открытия. При этом фосфорорганические вещества могут участвовать в МФК в различной роли. Они могут быть катализаторами межфазного переноса (МФП), некоторые из них, растворимые в органических растворителях, могут играть роль электрофильных реагентов в реакциях фосфорилирования, а фосфорорганические СН- кислоты могут генерировать карбанионы, которые при МФК могут вступать в реакции Виттига и Хорнера, а также в другие реакции с электрофильными реагентами. Фосфорорганические ОН-, NH- или РН- кислоты могут генерировать анионы, способные алкилироваться и вступать в другие реакции с электрофилами.

Несмотря на явные преимущества МФК перед классическими методами синтеза фосфорорганических веществ, применение МФК в фосфорной химии не заняло до сих пор того важного положения, которое оно должно иметь в этой области. Назначение предлагаемой книги -- способствовать этому.