

ЭФФЕКТЫ АНХИМЕРНОГО СОДЕЙСТВИЯ В ХИМИИ ФОСФОНИЕВЫХ ЕНОЛЯТОВ

© 2022 г. А. В. Салин^{а,*}

^а Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт имени А. М. Бутлерова,
ул. Кремлевская 18, Казань, 420008 Россия

*e-mail: salin555@mail.ru

Поступило в редакцию 28 марта 2022 г.

После доработки 28 марта 2022 г.

Принято к печати 7 апреля 2022 г.

Фосфониевые еноляты являются ключевыми интермедиатами фосфин-катализируемых реакций, нашедших широкое применение в современном органическом синтезе для конструирования связей углерод-углерод и углерод-гетероатом. В настоящей статье рассмотрены основные приемы, позволяющие одновременно повышать скорость, хемо- и стереоселективность данных реакций за счет эффектов анхимерного содействия, проявляющихся в реакциях, включающих образование фосфониевых енолятов.

Ключевые слова: органокатализ, третичный фосфин, анхимерное содействие, асимметрический синтез

DOI: 10.31857/S0044460X22070010, **EDN:** CPKHLG

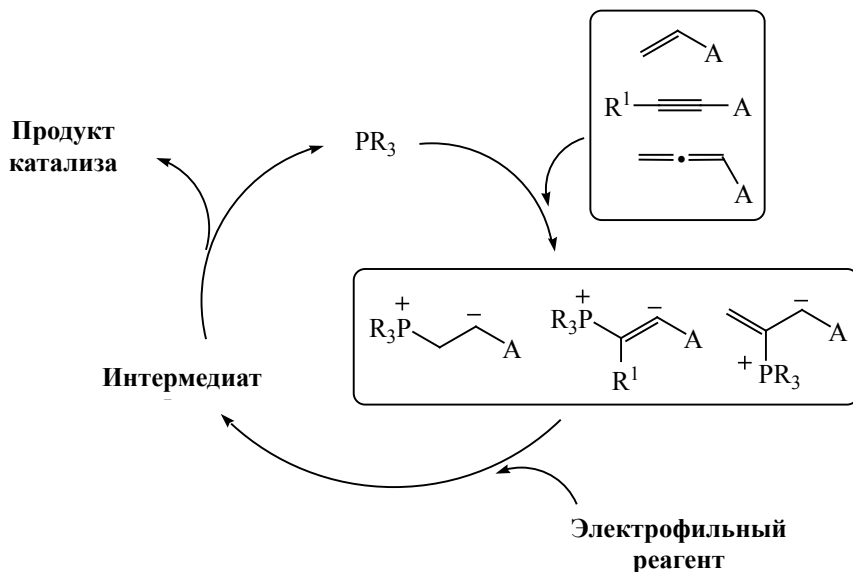
Способность третичных фосфинов атаковать электрофильные углерод-углеродные кратные связи с образованием фосфониевых енолятов широко применяется в органокатализе. Такие интермедиаты обладают высокой реакционной способностью и могут быть вовлечены в большое число каталитических превращений с электрофильными реагентами различной природы с элиминированием фосфина на завершающей стадии каталитического цикла, что в общем виде представлено на схеме 1. Фосфин-катализируемые реакции (Мориты–Бэйлиса–Хиллмана, Раухута–Курье, Михаэля, [3+2]- и [4+2]-циклоприсоединения активированных алленов к алкенам и имидам, α - и γ -инверсного присоединения нуклеофилов к активированным алкинам и алленам) стали удобными инструментами в современном органическом синтезе для получения соединений с новой связью углерод–углерод и углерод–гетероатом (схема 2) [1–6].

Привлекательными особенностями фосфин-катализируемых реакций является их соответствие принципам «зеленой» химии: атомная эффектив-

ность, возможность одностадийного получения полезных полифункциональных соединений из простых доступных реагентов без использования защитных групп. В этих реакциях не требуется участия тяжелых металлов, что особенно актуально для синтеза препаратов медицинского назначения.

Вместе с тем, в области органокатализа третичными фосфинами существует проблема недостаточно высокой реакционной способности слабо активированных и стерически загруженных непредельных электрофильных соединений, которая в настоящее время решается, главным образом, путем использования избытка катализатора или применения более нуклеофильных третичных фосфинов, что чревато снижением селективности процессов. Однако в последние годы значительный прогресс в этом направлении был достигнут на основе эффектов анхимерного содействия – ускорения реакций под влиянием соседних групп одного из участников процесса, – которые имеют место в реакциях, включающих образование фосфониевых енолятов. Отличительной чертой анхимер-

Схема 1.



A = электроноакцепторная группа

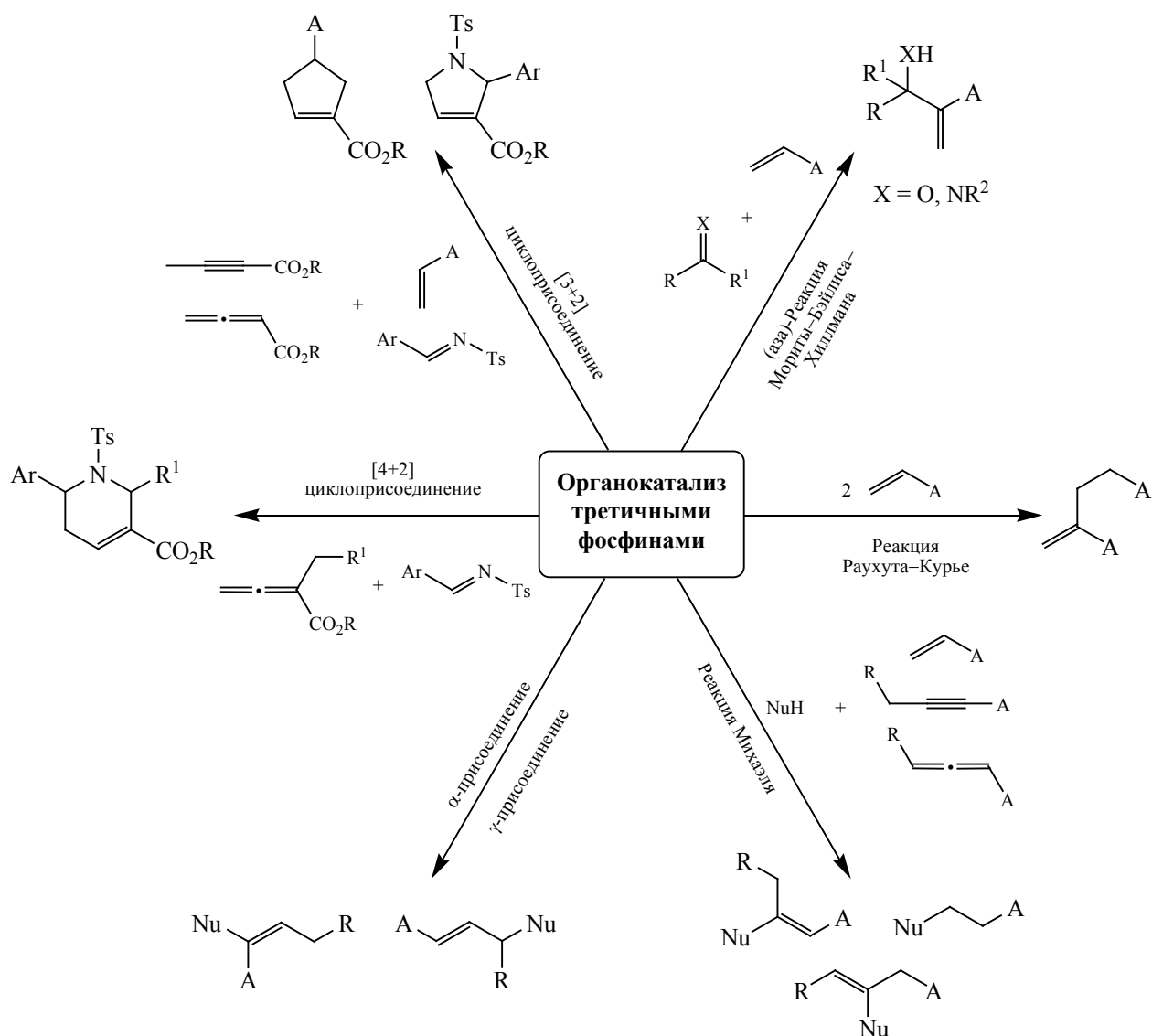
ного содействия является способность увеличивать скорость реакций с одновременным повышением их селективности не только в химическом, но и стереохимическом аспектах. В настоящей работе освещаются основные достижения в этой области органокатализа третичными фосфинами.

Фосфониевые еноляты, участвующие в каталитических процессах, относятся к очень короткоживущим интермедиатам [7, 8], что осложняет их структурные исследования. Так, кинетические данные свидетельствуют, что время жизни интермедиата, генерируемого из трифенилфосфина и акрилонитрила, сопоставимо с периодом плоскостного деформационного колебания фрагмента $C-C\equiv N$, находящимся в фемтосекундном диапазоне [9]. Малое время жизни фосфониевых енолятов, с одной стороны, обеспечивает их высокую каталитическую активность, но с другой стороны, приводит к сильной зависимости выхода целевых продуктов от строения непредельного реагента, если присутствующие в нем заместители затрудняют атаку третичного фосфина. Возможным решением указанной проблемы является повышение времени жизни генерируемых интермедиатов,

однако стабилизация не должна вызывать существенного снижения нуклеофильности енолята для его эффективного взаимодействия с электрофильным реагентом в каталитическом цикле.

Очень продуктивной оказалась концепция, основанная на использовании в качестве катализаторов би- и полифункциональных третичных фосфинов, имеющих в своем составе протонодонорные группы [10–13]. Объединение в одной молекуле льюисовского основного (фосфинового) и брэнстедовского кислотного центров во многих случаях позволяет не только повышать эффективность катализа, но и при использовании хиральных катализаторов – осуществлять энантиоселективные превращения. Анхимерное содействие со стороны протонодонорной группы фосфина заключается в дополнительной активации непредельного реагента и стабилизации возникающего фосфониевого енолята посредством водородного связывания, что создает условия для передачи стереохимической информации от хирального катализатора к продукту реакции. Таким образом, возникает синергетический эффект от присутствия двух или более функциональных центров в катализаторе, что на-

Схема 2.

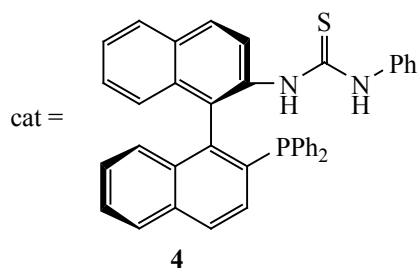
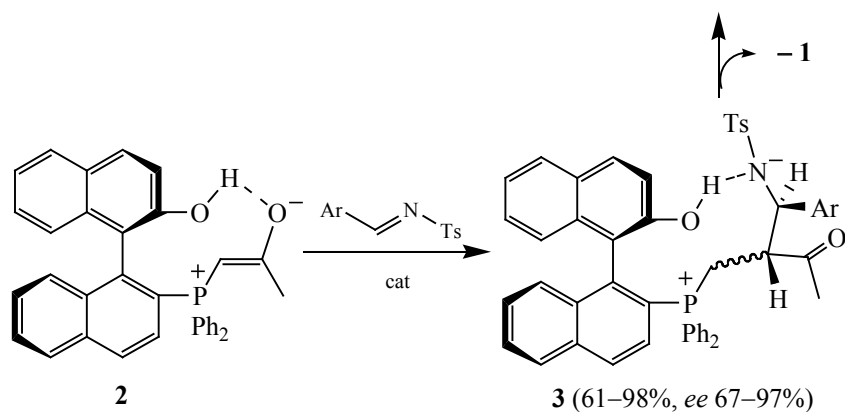
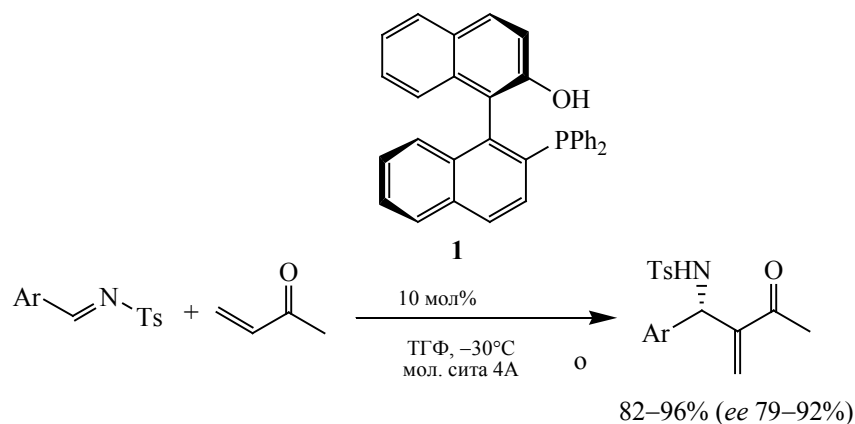


поминает механизмы ферментативных реакций, включающих согласованное участие нескольких активных центров биокатализатора.

Пионером в использовании бифункциональных третичных фосфинов в органокатализе является Ши с соавторами [14]. В 2003 году они впервые предложили хиральный фосфин **1** на основе BINOLa для катализа аза-варианта реакции Мориты-Бэйлиса-Хиллмана с участием N-тозилиминов и метилвинилкетона (схема 3). На основе спектральных данных ЯМР ^1H и ^{31}P авторы пришли к

выводу [15], что фенольная гидроксильная группа выступает в качестве кислоты Бренстеда, стабилизирующей фосфониевый енолят **2** посредством внутримолекулярного водородного связывания. Авторы также предположили, что на следующей стадии реакции водородная связь между гидроксильной группой и анионным атомом азота благоприятствует образованию диастереомерной формы интермедиата **3**, которая приводит к продукту преимущественно с S-конфигурацией (схема 3). Замена гидроксильной группы на метоксильную

Схема 3.



в составе катализатора приводила к резкому снижению выхода продукта и энантиоселективности реакции.

Последующие исследования Ши с соавторами показали, что подходящим бренстедовским кислотным фрагментом для создания высокоэффективных хиральных полифункциональных фосфиновых катализаторов является тиомочевинная группа, и ими был предложен фосфин **4** [16].

В 2007 году Коуэн и Миллер впервые ввели хиральный α -аминокислотный фрагмент в струк-

туру третичного фосфина **5**, который показал хорошие результаты в асимметрической реакции [3+2]-циклоприсоединения алленовых эфиров к циклическим и ациклическим енонам (схема 4) [17]. Преимуществом аминокислотного каркаса является его структурная гибкость, обусловленная многообразием и доступностью аминокислот, что необходимо для разработки органокатализаторов, обеспечивающих высокий уровень стереохимического дифференцирования в конкретной реакции.

Схема 4.

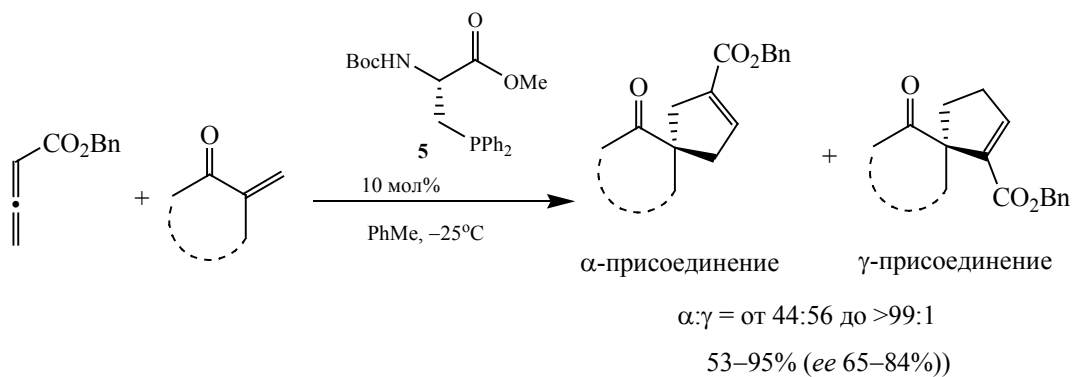


Схема 5.

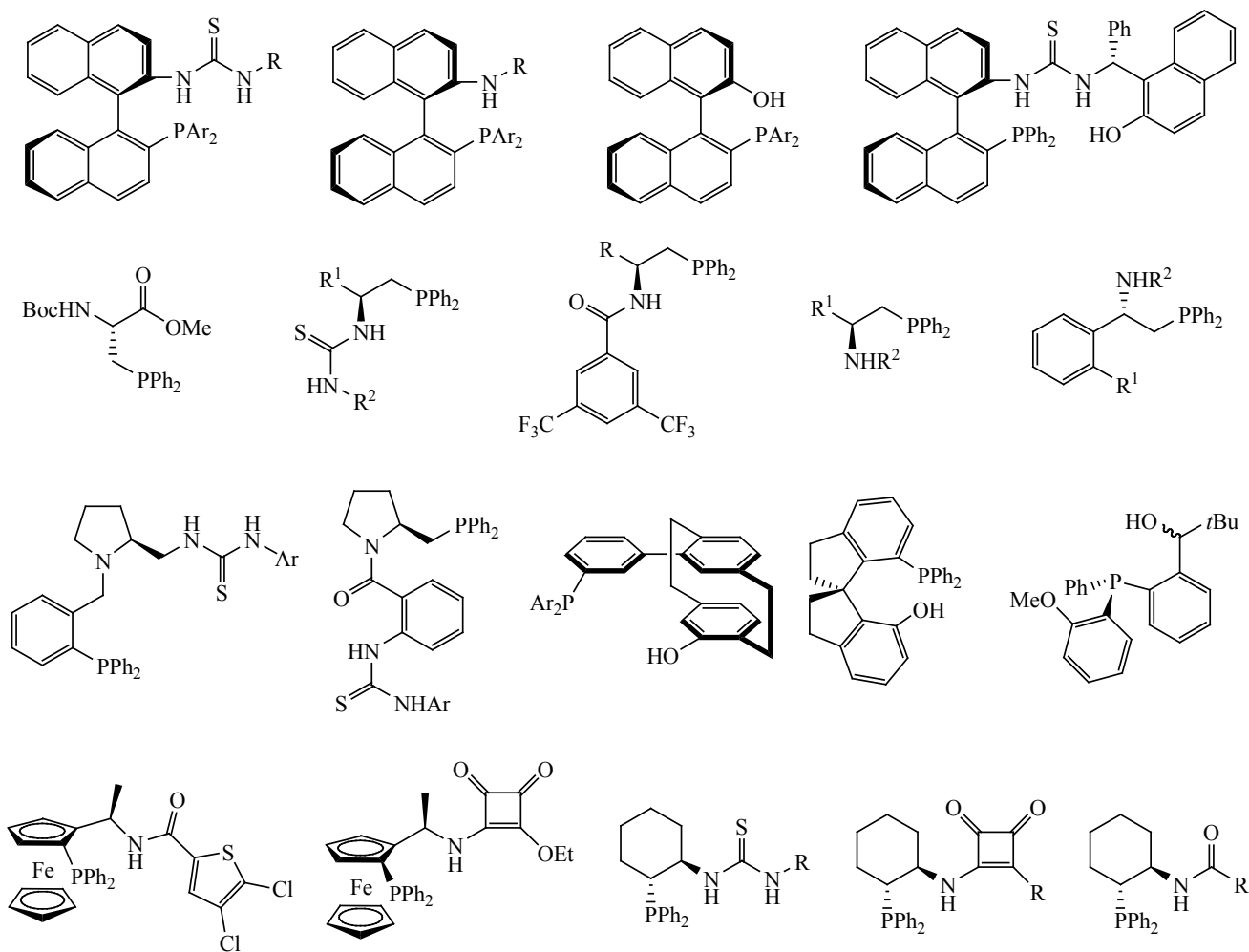
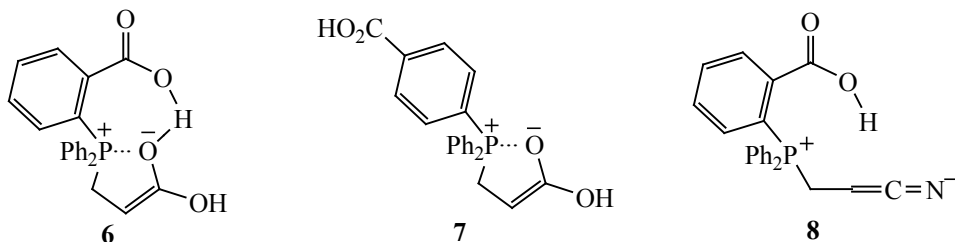


Схема 6.



К настоящему времени эффективность хиральных третичных фосфинов, содержащих тиомочевинный, моно-, либо диамидный фрагмент, в асимметрических фосфин-катализируемых реакциях Мориты–Бэйлиса–Хиллмана [18–24], Раухута–Курье [25–29], Михаэля [30–35], циклоприсоединения [36–40] и других реакций подтверждена многочисленными примерами, на схеме 5 представлены основные структурные типы таких катализаторов.

Участие протондонорной группы фосфина в стабилизации фосфониевых енолятов подтверждено квантово-химическими расчетами [41, 42] и кинетическими данными [43]. Так, 2-(дифенилфосфино)бензойная кислота, имеющая в *орто*-положении карбоксильную группу, способную стабилизировать енолятный центр (схема 6, структура 6), примерно в пять раз быстрее присоединяется к активированному алкену, чем 4-(дифенилфосфино)бензойная кислота, у которой карбоксильная группа в *пара*-положении не может участвовать во внутримолекулярном водородном связывании (схема 6, структура 7). Несмотря на электроакцепторный характер карбоксильной группы, 2-(дифенилфосфино)бензойная кислота оказывается более реакционноспособной, чем трифенилфосфин, не имеющий в своем составе протондонорных заместителей. Однако указанный эффект анхимерного содействия проявляется для 2-(дифенилфосфино)бензойной кислоты только в реакциях с карбонилсодержащими активированными алкенами и пропадает в реакции с акрилонитрилом, поскольку *sp*-гибридизация атомов цианогруппы препятствует возникновению внутримолекулярной водородной связи в образующемся цвиттер-ионе по стерическим причинам (схема 6, структура 8).

Еще одним важным фактором, ответственным за повышение устойчивости фосфониевых енолятов, является внутримолекулярное взаимодействие между противоположно заряженными центрами цвиттер-ионной структуры. В стабильных фосфониевых енолятах, в которых анионный заряд делокализован двумя акцепторными группами, наличие $P^+ \cdots O^{\delta-}$ взаимодействия выявлено посредством рентгеноструктурного анализа [44, 45]. Расстояние между атомами фосфора и кислорода в них составляет около 2.8 Å, что указывает на нековалентную природу такого связывания. Результаты квантово-химических расчетов свидетельствуют [42, 46–48], что фосфониевые енолятные интермедиаты, генерируемые из *s-цис*-конформерных непредельных соединений, оказываются значительно более устойчивыми по сравнению с аналогичными структурами, получаемыми из *s-транс*-конформеров, поскольку разделенные заряды оказываются пространственно сближенными (схема 7).

Очень высокую активность в реакции с третичными фосфинами проявили α -метилен- γ -бутиролактоны, что отличает их от ациклических α -замещенных непредельных эфиров [49]. Так, трифенилфосфин присоединяется к α -метилен- γ -бутиролактону почти в сто раз быстрее, чем к метилметакрилату. Кроме того, реакционная способность α -метилен- γ -бутиролактона оказывается выше таковой для незамещенного активированного алкена – метилакрилата. Эффект анхимерного содействия в этом случае возникает за счет фиксированной циклом *s-цис*-геометрии алкенового фрагмента, благоприятствующей $P^+ \cdots O^{\delta-}$ взаимодействию в фосфониевом еноляте (схема 8). По сравнению с фосфин-катализируемой реакци-

Схема 7.

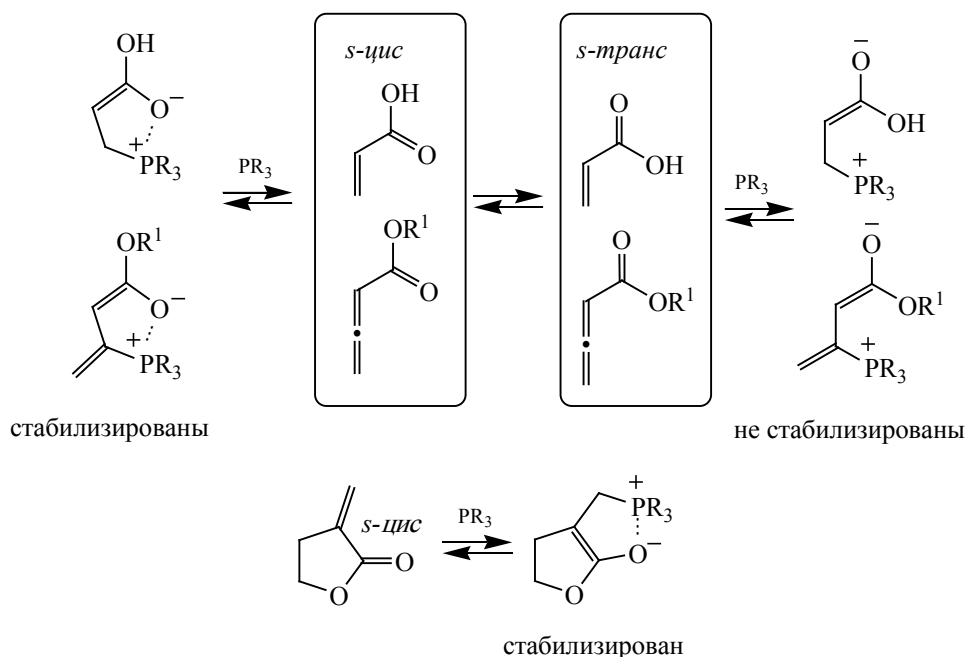
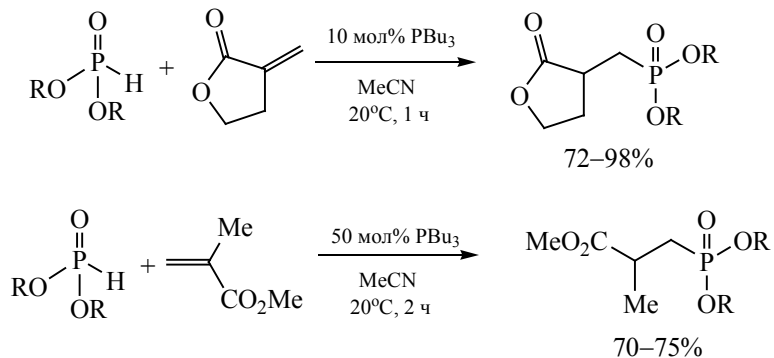


Схема 8.



R = MeO, EtO, BnO, 2-этилгексилокси.

ей метилметакрилата с диалкилфосфитами [50], анхимерное содействие в аналогичной реакции с α -метилена- γ -бутиролактоном позволяет в пять раз уменьшить требуемое количество трибутилфосфина, сократив при этом время реакции в два раза (схема 8). Примечательно, что анхимерное содействие не проявляется в реакциях α -метилена- γ -бутиролактонов, катализируемых третичными аминами, что указывает на решающую роль атома фосфора в возникновении данного эффекта.

α -Метилена- γ -бутиролактонный фрагмент присутствует в составе многих природных соединений растительного происхождения (к настоящему времени описано более 5800 представителей), включая партенолид, арглабин, геленалин, проявляющих выраженные противоопухолевые, противовоспалительные, противовирусные свойства [51–53]. В этой связи эффект анхимерного содействия открывает широкие возможности для фосфин-катализируемой функционализации этих сое-

Схема 9.

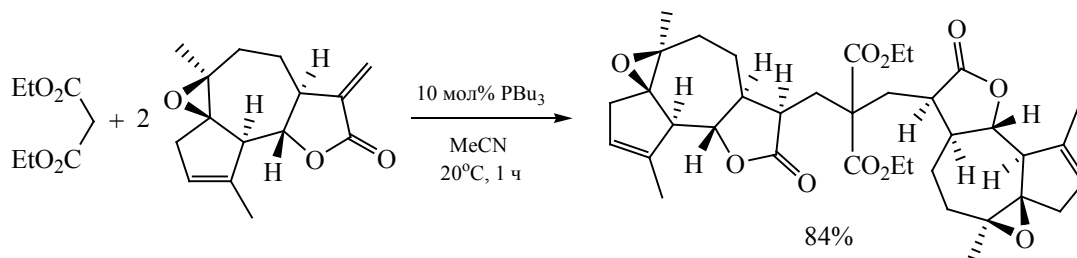
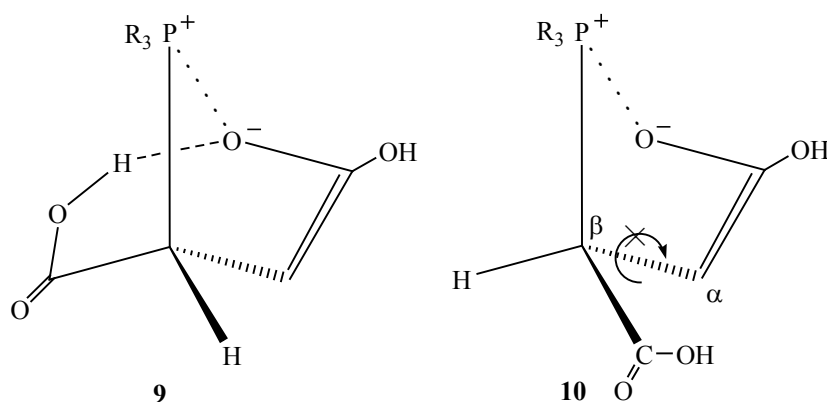


Схема 10.



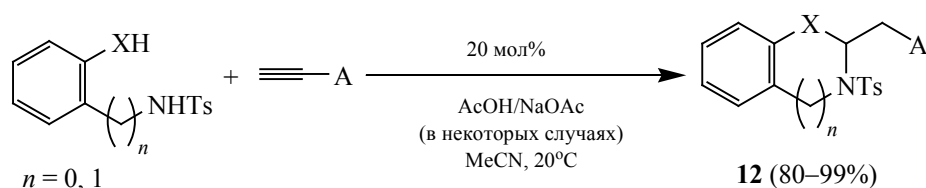
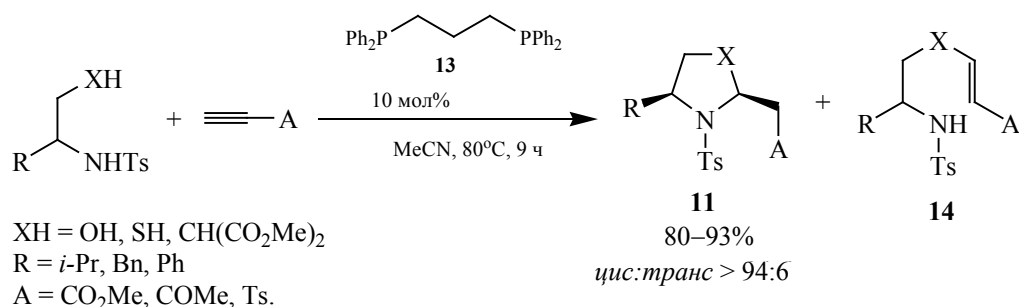
динений с целью получения новых биологически активных производных.

Анхимерное содействие в фосфин-катализируемых реакциях с участием α -метилена- γ -бутиролактонов дает возможность легко генерировать четвертичные углеродные центры по реакции Михаэля, что представляет собой сложную синтетическую задачу из-за обычно сопутствующего образования моноаддуктов [54, 55]. Так, трибутилфосфин эффективно катализирует реакцию сесквитерпенового лактона арглабина с диэтилмалонатом, давая исключительно аддукт двойного присоединения по Михаэлю [49] (схема 9). Данный аддукт образуется в виде единственного эпимера, в котором оба возникающих углеродных стереоцентра имеют *S*-конфигурацию. Способность трибутилфосфина за счет анхимерного содействия обеспечить быстрое хемо- и стереоселективное образование соединения, имеющего двенадцать асимметрических центров (два из которых возникают в ходе реакции) и новый четвер-

тичный атом углерода в очень мягких условиях весьма примечательна.

Яркий пример анхимерного содействия демонстрирует реакция третичных фосфинов с малеиновой кислотой [56]. Водородная связь в молекуле данной кислоты предопределяет стабилизацию возникающего интермедиата **9** за счет согласованного действия таких факторов как $\text{P}^+\cdots\text{O}^{\delta-}$ взаимодействие и внутримолекулярное водородное связывание в еноляте (схема 10). Это делает малеиновую кислоту чрезвычайно активной в реакции с третичными фосфинами: она в 12 раз и 32 раза более реакционноспособна, чем незамещенная акриловая кислота и *транс*-изомерная фумаровая кислота, соответственно. Фумаровая кислота значительно уступает по реакционной способности своему *цис*-изомеру, поскольку возникающее в фосфониевом еноляте **10** $\text{P}^+\cdots\text{O}^{\delta-}$ взаимодействие препятствует свободному вращению вокруг связи $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$, что делает невозможным стабилизацию данного интермедиата посредством внутримоле-

Схема 11.



X = C(CO₂R)₂, NTs, CH₂O, CH₂(CO₂R)₂, OC(CO₂R)₂; A = COMe, C₆H₅, CO₂Me.

кулярного водородного связывания с карбоксильной группой (схема 10). То, что причиной высокой реакционной способности малеиновой кислоты является наличие в ее молекуле внутримолекулярной водородной связи, подтверждается отсутствием существенного различия в поведении эфиров малеиновой и фумаровой кислот [56].

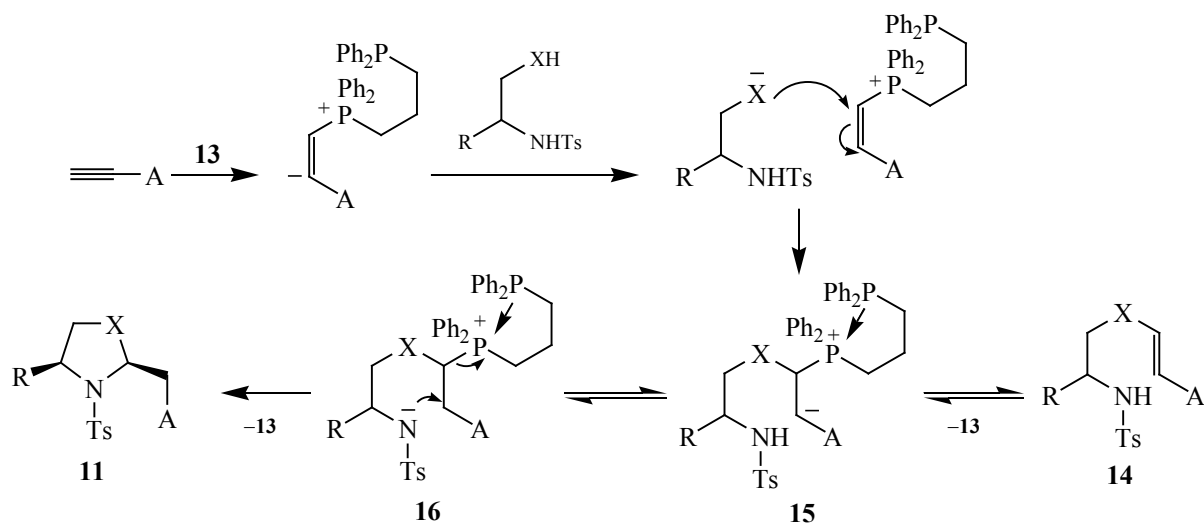
Еще одна разновидность эффектов анхимерного содействия в фосфониевых енолятах была обнаружена Kwon с сотрудниками при изучении фосфин-катализируемой реакции присоединения бинуклеофилов к электронодефицитным алкинам. Ими был разработан общий метод синтеза широкой серии азотсодержащих гетероциклов **11** и **12**: оксазолидинов, тиазолидинов, пирролидинов, [57, 58] индолинов, дигидропирролопиридинов, бензимидазолинов, дигидробензооксазинов, бензоморфолинов, тетрагидрохинолинов и тетрагидроизохинолинов [59, 60] (схема 11). При этом было обнаружено, что использование 1,3-бис(дифенилфосфино)пропана **13** по сравнению с бис(дифенилфосфино)метаном и монодентатными фосфинами (PPh₃, Ph₂P_{Et}) играет решающую роль

в предотвращении образования ациклического аддукта моноприсоединения **14**.

Авторы предположили, что второй фосфониевый центр 1,3-бис(дифенилфосфино)пропана стабилизирует фосфониевые интермедиаты **15** и **16** посредством анхимерного содействия, заключающегося в донировании неподеленной электронной пары с фосфинового на фосфониевый центр (схема 12). В результате этого β-элиминирование фосфина от интермедиата **15**, приводящее к моноаддукту **14**, подавляется. Интермедиат **16** подвергается внутримолекулярному нуклеофильному замещению, давая целевой гетероцикл **11** (схема 12). В случае бис(дифенилфосфино)метана, имеющего короткое расстояние между атомами фосфора, такая стабилизация по стерическим причинам становится невозможной, и в реакции преобладает образование моноаддукта **14**.

Таким образом, эффекты анхимерного содействия в химии фосфониевых енолятов весьма разнообразны по своей природе. Их происхождение связано с необходимостью стабилизировать разделенные заряды в структуре данных короткоживу-

Схема 12.



щих интермедиатов, однако возникающие силы не являются чисто электростатическими. Решающую роль в анхимерном содействии играют водородное связывание, а также присутствие атома фосфора, способного легко менять свое валентное и координационное состояние в возникающих структурах. Более глубокое понимание природы этих эффектов становится возможным только из совместного анализа результатов синтетических экспериментов, квантово-химических и кинетических данных. Однако на сегодняшний день такая совокупная информация не всегда оказывается доступной, что требует дальнейших исследований в этой области, поскольку решение указанной проблемы тесно связано с повышением эффективности катализа, а также хемо- и стереоселективности фосфин-катализируемых реакций.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Салин Алексей Валерьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2751-1666>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aroyan C.E., Dermenci A., Miller S.J. // *Tetrahedron* 2009. Vol. 65. P. 4069. doi 10.1016/j.tet.2009.02.066
2. Basavaiah D., Reddy B.S., Badsara S.S. // *Chem. Rev.* 2010. Vol. 110. P. 5447. doi 10.1021/cr900291g
3. Guo H., Fan Y.C., Sun Z., Wu Y., Kwon O. // *Chem. Rev.* 2018. Vol. 118. P. 10049. doi 10.1021/acs.chemrev.8b00081
4. Wei Y., Shi M. // *Chin. J. Chem.* 2020. Vol. 38. P. 1395. doi 10.1002/cjoc.202000160
5. Салин А.В. Фосфин-катализируемая реакция Михаэля. М.: Техносфера, 2021. 94 с.
6. Xie C., Smaligo A.J., Song X.-R., Kwon O. // *ACS Cent. Sci.* 2021. Vol. 7. P. 536. doi 10.1021/acscentsci.0c01493
7. Salin A.V., Khisamova D.R. // *J. Mol. Liq.* 2020. Vol. 318. P. 113911. doi 10.1016/j.molliq.2020.113911
8. Salin A.V. // *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* 2016. Vol. 191. P. 1625. doi 10.1080/10426507.2016.1217222
9. Salin A.V. // *ChemistrySelect* 2017. Vol. 2. P. 6984. doi 10.1002/slct.201701129
10. Marinetti A., Voituriez A. // *Synlett* 2010. P. 174. doi 10.1055/s-0029-1219157
11. Wang S.-X., Han X., Zhong F., Wang Y., Lu Y. // *Synlett* 2011. P. 2766. doi 10.1055/s-0031-1289538
12. Wei Y., Shi M. // *Chem. Asian J.* 2014. Vol. 9. P. 2720. doi 10.1002/asia.201402109
13. Ni H., Chan W.-L., Lu Y. // *Chem. Rev.* 2018. Vol. 118. P. 9344. doi 10.1021/acs.chemrev.8b00261
14. Shi M., Chen L.-H. // *Chem. Comm.* 2003. Vol. 2003. P. 1310. doi 10.1039/B301863F

15. Shi M., Chen L.-H., Li C.-Q. // J. Am. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 3790. doi 10.1021/ja0447255
16. Shi Y.-L., Shi M. // Adv. Synth. Catal. 2007. Vol. 349. P. 2129. doi 10.1002/adsc.200700155
17. Cowen B.J., Miller S.J. // J. Am. Chem. Soc. 2007. Vol. 129. P. 10988. doi 10.1021/ja0734243
18. Liu Y.-H., Chen L.-H., Shi M. // Adv. Synth. Catal. 2006. Vol. 348. P. 973. doi 10.1002/adsc.200505476
19. Zhong F., Wang Y., Han X., Huang K.-W., Lu Y. // Org. Lett. 2011. Vol. 13. P. 1310. doi 10.1021/ol103145g
20. Song H.-L., Yuan K., Wu X.-Y. // Chem. Commun. 2011. Vol. 47. P. 1012. doi 10.1039/C0CC03187A
21. Takizawa S., Kiriyama K., Ieki K., Sasai H. // Chem. Commun. 2011. Vol. 47. P. 9227. doi 10.1039/C1CC12784E
22. Zhang X., Ma P., Zhang D., Lei Y., Zhang S., Jiang R., Chen W. // Org. Biomol. Chem. 2014. Vol. 12. P. 2423. doi 10.1039/C4OB00137K
23. Isenegger P. G., Bachle F., Pfaltz A. // Chem. Eur. J. 2016. Vol. 22. P. 17595. doi 10.1002/chem.201604616
24. Takenaga N., Adachi S., Furusawa A., Nakamura K., Suzuki N., Ohta Y., Komizu M., Mukai C., Kitagaki S. // Tetrahedron 2016. Vol. 72. P. 6892. doi 10.1016/j.tet.2016.09.023
25. Zhang X.-Z., Gan K.-J., Liu X.-X., Deng Y.-H., Wang F.-X., Yu K.-Y., Zhang J., Fan C.-A. // Org. Lett. 2017. Vol. 19. P. 3207. doi 10.1021/acs.orglett.7b01331
26. Qin C., Liu Y., Yu Y., Fu Y., Li H., Wang W. // Org. Lett. 2018. Vol. 20. P. 1304. doi 10.1021/acs.orglett.8b00008
27. Li K., Jin Z., Chan W.-L., Lu Y. // ACS Catal. 2018. Vol. 8. P. 8810. doi 10.1021/acscatal.8b02706
28. Zhou X., Nie H., Liu X., Long X., Jiang R., Chen W. // Catal. Commun. 2019. Vol. 121. P. 78. doi 10.1016/j.catcom.2018.12.016
29. Liang S.-Y., Jiang B., Xiao B.-X., Chen Z.-C., Du W., Chen Y.-C. // ChemCatChem 2020. Vol. 12. P. 5374. doi 10.1002/cctc.202000910
30. Zhong F., Dou X., Han X., Yao W., Zhu Q., Meng Y., Lu Y. // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. Vol. 52. P. 943. doi 10.1002/ange.201208285
31. Jin Q.-W., Chai Z., Huang Y.-M., Zou G., Zhao G. // Beilstein J. Org. Chem. 2016. Vol. 12. P. 725. doi 10.3762/bjoc.12.72
32. Huang B., Li C., Wang H., Wang C., Liu L., Zhang J. // Org. Lett. 2017. Vol. 19. P. 5102. doi 10.1021/acs.orglett.7b02365
33. Takizawa S., Kusaba M., Kishi K., Jianfei B., Suzuki T., Sasai H. // Heterocycles 2017. Vol. 95. P. 761. doi 10.3987/COM-16-S(S)86
34. Cong T., Wang H., Li X., Wu H.-H., Zhang J. // Chem. Comm. 2019. Vol. 55. P. 9176. doi 10.1039/C9CC04357H
35. Wang H., Li X., Tu Y., Zhang J. // iScience 2020. Vol. 23. P. 101138. doi 10.1016/j.isci.2020.101138
36. Zhou W., Wang H., Tao M., Zhu C.-Z., Lin T.-Y., Zhang J. // Chem. Sci. 2017. Vol. 8. P. 4660. doi 10.1039/C7SC01432E
37. Wang C., Jia H., Zhang C., Gao Z., Zhou L., Yuan C., Xiao Y., Guo H. // J. Org. Chem. 2017. Vol. 82. P. 633. doi 10.1021/acs.joc.6b02659
38. Wang H., Zhou W., Tao M., Hu A., Zhang J. // Org. Lett. 2017. Vol. 19. P. 1710. doi 10.1021/acs.orglett.7b00489
39. Wang H., Zhang J., Tu Y., Zhang J. // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. Vol. 58. P. 5422. doi 10.1002/anie.201900036
40. Li M., Zhou W. // Chem. Commun. 2020. Vol. 56. P. 8842-8845. doi 10.1039/D0CC02876B
41. Lee R., Zhong F., Zheng B., Meng Y., Lu Y., Huang K.-W. // Org. Biomol. Chem. 2013. Vol. 11. P. 4818. doi 10.1039/C3OB40144H
42. Holland M.C., Gilmour R., Houk K.N. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. Vol. 55. P. 2022. doi 10.1002/anie.201508980
43. Salin A.V., Fatkhutdinov A.R., Il'in A.V., Shamsutdinova F.G. // Int. J. Chem. Kinet. 2016. Vol. 48. P. 161. doi 10.1002/kin.20981
44. Zhu X.-F., Henry C.E., Kwon O. // J. Am. Chem. Soc. 2007. Vol. 129. P. 6722. doi 10.1021/ja071990s
45. Saijo R., Uno H., Mori S., Kawase M. // Chem. Commun. 2016. Vol. 52. P. 8006. doi 10.1039/C6CC01627H
46. Mercier E., Fonovic B., Henry C., Kwon O., Dudding T. // Tetrahedron Lett. 2007. Vol. 48. P. 3617. doi 10.1016/j.tetlet.2007.03.030
47. Liang Y., Liu S., Xia Y., Li Y., Yu Z.-X. // Chem. Eur. J. 2008. Vol. 14. P. 4361. doi 10.1002/chem.200701725
48. Salin A.V., Aminova R.M., Galkin V.I. // Int. J. Quantum Chem. 2013. Vol. 113. P. 1086. doi 10.1002/qua.24161
49. Salin A.V., Islamov D.R. // Org. Biomol. Chem. 2019. Vol. 17. P. 7293. doi 10.1039/c9ob01401b
50. Salin A.V., Il'in A.V., Shamsutdinova F.G., Fatkhutdinov A.R., Islamov D.R., Kataeva O.N., Galkin V.I. // Curr. Org. Synthesis 2016. Vol. 13. P. 132. doi 10.2174/1570179412999150723154625
51. Adekenov S.M., Mukhametzhonov M.N., Kagarlitskii A.D., Kupriyanov A.N. // Chem. Nat. Compd. 1982. Vol. 18. P. 623. doi 10.1007/BF00575063

52. Kitson R.R.A., Millemaggi A., Taylor R.J.K. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. Vol. 48. P. 9426. doi 10.1002/anie.200903108
53. Liu W., Winssinger N. // *Synthesis* 2021. Vol. 53. P. 3977. doi 10.1055/a-1577-6085
54. Gomez-Bengoa E., Cuerva J.M., Mateo C., Echavarren A.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. Vol. 118. P. 8553. doi 10.1021/ja961373w
55. Gimbert C., Lumbierres M., Marchi C., Moreno-Manas M., Sebastian R.M., Vallribera A. // *Tetrahedron*. 2005. Vol. 61. P. 8598. doi 10.1016/j.tet.2005.07.005
56. Salin A.V., Fatkhutdinov A.R., Il'in A.V., Galkin V.I. // *Int. J. Chem. Kinet.* 2014. Vol. 46. P. 206. doi 10.1002/kin.20842
57. Sriramurthy V., Barcan G.A., Kwon O. // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129. P. 12928. doi 10.1021/ja073754n
58. Fan Y.C., Kwon O. // *Molecules* 2011. Vol. 16. P. 3802. doi 10.3390/molecules16053802
59. Sriramurthy V., Kwon O. // *Org. Lett.* 2010. Vol. 12. P. 1084. doi 10.1021/ol100078w
60. Khong S., Kwon O. // *J. Org. Chem.* 2012. Vol. 77. P. 8257. doi 10.1021/jo3015825

Effects of Anchimeric Assistance in Phosponium Enolates Chemistry

A. V. Salin^{a,*}

^a A. M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia
*e-mail: salin555@mail.ru

Received March 28, 2022; revised March 28, 2022; accepted April 7, 2022

Phosponium enolates are key intermediates of phosphine-catalyzed reactions extensively used in current organic synthesis for construction of carbon–carbon and carbon–heteroatom bonds. Herein, general methods for increasing the rates, chemo- and stereoselectivity on the basis of effects of anchimeric assistance for the reactions involving formation of phosponium enolates are discussed.

Keywords: organocatalysis, tertiary phosphine, anchimeric assistance, asymmetric synthesis