

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ВТОРИЧНЫХ ФОСФИНХАЛЬКОГЕНИДОВ К ВИНИЛСЕЛЕНИДАМ

© 2020 г. Я. А. Верещагина^{a, *}, Р. Р. Исмагилова^a, Д. В. Чачков^b, Н. А. Чернышева^c

^a ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»,
420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская 18
*e-mail: yavereshchagina@yahoo.com

^b Казанское отделение Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН,
филиал ФГУ «Федеральный научный центр «Научно-исследовательский институт системных исследований РАН»,
420111, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Лобачевского 2/31

^c ФГБУН «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН»,
664033, Россия, г. Иркутск, ул. Фаворского 1

Поступила в редакцию 02 июня 2020 г.

После доработки 11 июня 2020 г.

Принята к публикации 22 июня 2020 г.

Согласно расчетам методом DFT B3PW91/6-31G(d), реакции присоединения вторичных фосфинсульфидов и фосфинселенидов с алкильными, фенильными и фенилалкильными заместителями к винилпентил- и винилгексилселенидам протекают против правила Марковникова по молекулярному механизму через энергетически выгодное восьмичленное переходное состояние, приводя к образованию третичных фосфинхалькогенидов. Вторичные фосфинселениды более реакционноспособны по сравнению с соответствующими фосфинсульфидами.

Ключевые слова: фосфинсульфиды, фосфинселениды, гидрофосфинилирование, винилселениды, механизмы реакций, DFT расчеты.

DOI: 10.31857/S0514749220100043

Интерес к третичным фосфинхалькогенидам обусловлен их применением в качестве перспективных лигандов для металлокомплексных катализаторов, предшественников фармацевтических соединений, кроме того, они могут быть использованы для получения селеносодержащих наночастиц [1–9].

Прямое присоединение фрагментов Р–Н к непредельным соединениям в присутствии основания и металлического катализатора или радикального инициатора в различных органических растворителях является традиционным методом образования связи С–Р. В последние годы возникла и получила развитие новая эффективная версия гидрофосфинирования и гидрофосфинилирования кратных связей С–С фосфинами и их халькоге-

нидами без участия катализаторов, инициаторов и растворителей [10].

Например, атом-экономный зеленый синтез третичных фосфинсульфидов и фосфинселенидов был разработан на основе присоединения вторичных фосфинсульфидов и фосфинселенидов к широкому ряду алкенов (гептен, циклогексен, стиролы, аллиловый спирт, виниловые эфиры, винилсульфиды, винилселениды, триметил(винил)силан, винилимидазол, винулацетат) без участия катализаторов и растворителей [11, 12]. Реакции протекают при 80–82°C в течение 4–44 ч, приводя к хемо- и региоселективному образованию соответствующих аддуктов против правила Марковникова с хорошим или количественным выходом [11, 12], причем наиболее реакционно способ-

ными оказался дифенилфосфинсульфид, вероятно вследствие низкой энергии разрыва связи P–H [11].

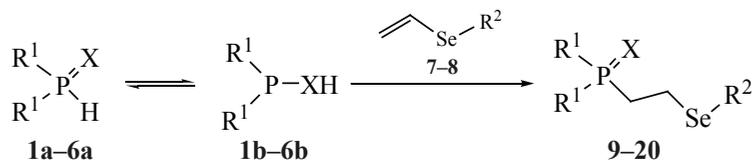
Было сделано предположение, что такое присоединение происходит по молекулярному механизму через шести- или четырехчленное переходное состояние – с согласованным переносом электронных пар (или одного электрона) без предварительного образования ионов или радикалов [12]. Движущими силами процесса, вероятно, являются способность атома фосфора расширять свою координационную сферу, с одной стороны, и поляризуемость алкенов и алкинов, с другой стороны. В таких динамических реакционноспособных комплексах (промежуточных или переходных состояниях) фосфорсодержащий фрагмент может играть роль организационного центра в степени, сходной с катализом металлами. Другое предположение связано с не катализируемым присоединением вторичных фосфинхалькогенидов к винилселенидам по молекулярному механизму через пятичленное переходное состояние, за которым следует согласованная перегруппировка связей без предварительного образования ионов или радикалов. Движущей силой этого пути может являться частичный положительный заряд на атоме четырехкоординированного фосфора и поляризуемость двойной связи, что обеспечивает частичный отрицательный заряд на β -углероде винильной группы.

С целью выяснения и теоретического обоснования механизма присоединения вторичных фосфинсульфидов **1–3** и фосфинселенидов **4–6** к алкилвинилселенидам **7, 8** мы исследовали эти реакции методом DFT с использованием гибридного функционала B3PW91 и базисного набора 6-31G(d), успешно применявшихся в исследованиях реакций ранее, например [13], а также основываясь на данных работы [14]. Во всех случаях оптимизировали все геометрические

параметры молекул. Соответствие найденных структур минимумам энергии доказывалось всеми положительными собственными значениями матрицы Гессе (для устойчивых молекул и интермедиатов) и наличием одного отрицательного собственного значения матрицы Гессе в случае переходных состояний. Квантово-химические расчеты выполнены с использованием программы Gaussian 09 [15]. Полученные результаты были сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными: третичные фосфинхалькогениды образуются против правила Марковникова, хемо- и региоселективно в отсутствие катализаторов и растворителей [12]. Механизм реакций присоединения диметилфосфинсульфида **1**, дифенилфосфинсульфида **2**, дифенилэтилфосфинсульфида **3**, диметилфосфинселенида **4**, дифенилфосфинселенида **5**, дифенилэтилфосфинселенида **6** к винилпентилселениду **7** и винилгексилселениду **8** по данным квантово-химических расчетов представлен на схеме 1.

Прежде всего, был проведен теоретический конформационный анализ исходных соединений и продуктов реакции, найдены наиболее энергетически предпочтительные формы для всех структур. Исходными реагентами реакций присоединения являются вторичные фосфинсульфиды и селениды с алкильными, фенильными и фенилалкильными заместителями, существующие в растворе в виде двух таутомерных форм – соединений четырехкоординированного **1a–6a** и трехкоординированного **1b–6b** атома фосфора. По результатам теоретических расчетов было установлено, что предпочтительными таутомерами являются вторичные фосфинхалькогениды с двойной связью P=X (табл. 1), что согласуется с немногочисленными данными по таутомеризации фосфинхалькогенидов со связями P=S и P=Se

Схема 1.



X = S, R¹ = Me (**1**), Ph (**2**), Ph(CH₂)₂ (**3**); X = Se, R¹ = Me (**4**), Ph (**5**), Ph(CH₂)₂ (**6**);
R² = *n*-Pent (**7**), *n*-Hex (**8**).

Таблица 1. Энергетические характеристики (кДж/моль) таутомеризации соединений **1–6**.

№	Энергия димеризации $\Delta E^{\text{димер}}$	Энергия активации $\Delta E^{\#}$	Разность энергий таутомеров $\Delta E^{\text{P=X/P-XH}}$
1	-15.1	64.0	9.7
2	-14.1	76.4	17.3
3	-10.3	85.8	21.4
4	-49.9	45.7	8.2
5	-47.0	34.4	3.9
6	-8.2	30.9	4.9

[16]. Образование некоторого количества халькогенфосфинистых кислот R^1_2P-XH происходит в результате димеризации.

Исследование механизма взаимодействия каждой из таутомерных форм с винилселенидами показало, что с наименьшими энергетическими затратами протекают реакции с участием $P-XH$ форм. Так, в случае взаимодействия диметилфосфинселенида **4a** с винилметилселенидом для четырехчленного переходного состояния $\Delta E^{\#}$ равна 286 кДж/моль, тогда как аналогичная реакция гидроселенодиметилфосфина Me_2P-SeH **4b** протекает через пятичленное переходное состояние с $\Delta E^{\#}$ равной 46.6 кДж/моль. Небольшое количество таутомера гидроселенодиорганопосфина необходимо для протекания реакции, он участвует в реакции в качестве катализатора и не расходуется.

Для более точного установления механизма реакций присоединения было рассмотрено несколько возможных путей их протекания (**A–D** на схеме 2).

Первоначально для ускорения времени расчетов в качестве моделей были взяты таутомеры **4a** $Me_2P(Se)H$, **4b** Me_2P-SeH и этен $CH_2=CH_2$. Согласно теоретическим расчетам (табл. 2), наиболее энергетически предпочтительным является путь **D**. Энергия пятичленного переходного состояния, получаемого на данном пути, в 6.5 раз ниже энергетического барьера пути **A**, и в 4 раза – энергетического барьера пути **B**. Путь **C** также является теоретическим возможным, поскольку в этом случае энергетический барьер лишь на 20 кДж/моль выше по сравнению с путем **D**.

На следующем этапе было исследовано взаимодействие фенол- и фенолэтилзамещенных фосфи-

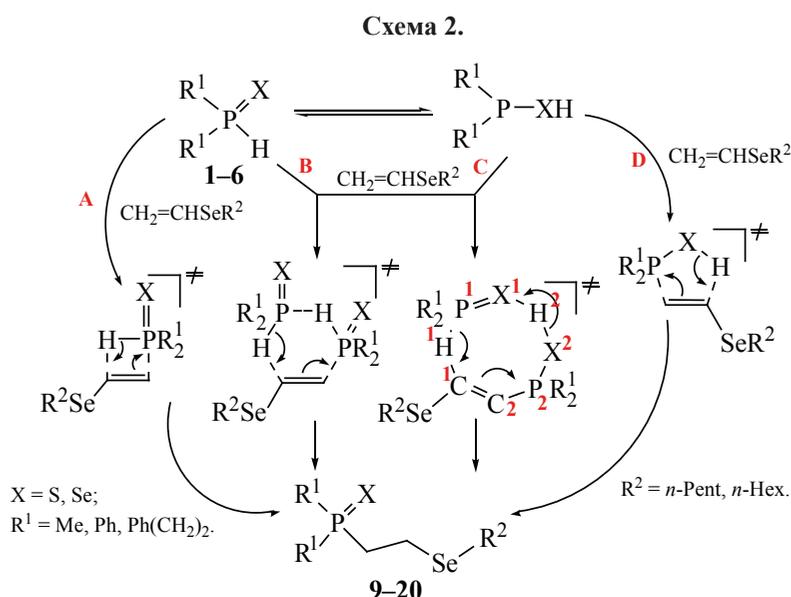
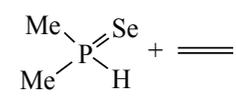
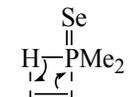
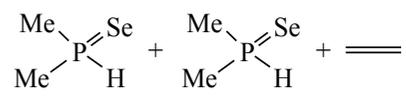
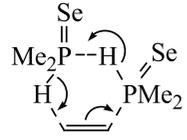
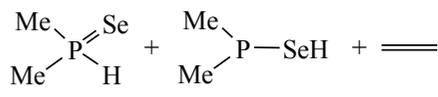
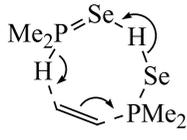
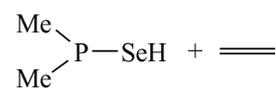
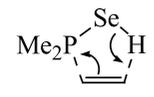


Таблица 2. Возможные переходные состояния реакции фосфинселенида **4** с этеном.

Путь	Реагенты	ПС	ΔE^\ddagger , кДж/моль
A			321
B			195
C			69.1
D			49.3

нов **2–6** с винилселенидами **7** и **8**. По данным расчетов, реакции присоединения протекают в одну стадию по пути **C**, переходные состояния реакций (схема 2) представляют собой тримолекулярные комплексы, включающие в себя обе таутомерные формы фосфинсульфида или фосфинселенида и алкилзамещенный винилселенид, пунктиром показаны разрывающиеся и возникающие связи, образующие восьмичленный цикл. В дополнительных материалах представлена схема реакции присоединения пентил(винил)селана к фосфинселениду **5** согласно данным теоретических расчетов (см. рис. 1 в дополнительных материалах). Геометрические параметры переходных состояний представлены в табл. 3. Согласно расчетам, наблюдаются следующие изменения межатомных расстояний по сравнению с параметрами исходных реагентов: длины связей P=S, P=Se, P–H, S–H, Se–H и C=C увеличиваются, тогда как P–S и P–Se – уменьшаются. Кроме того, в переходных состояниях возникают новые межмолекулярные контакты S...H, Se...H, C...H и P...C.

Согласно квантово-химическим расчетам для реагентов **1–6** таутомеры со связью P=X энергетически предпочтительны, однако энергетический барьер ниже для реакций присоединения с участием P–XH форм. Совместный учёт двух факторов – величины барьера переходного состояния и энергетической предпочтительности таутомеров – позволяет выбрать в качестве оптимального

именно путь **C**: атом водорода от группы P–Se–H уходит к P=Se, еще один водород – от H–P=Se уходит к алкену и затем к P–Se–H (уходит из реакции в неизменном виде). В таком случае, оба таутомера участвуют в превращении, образуя совместно с молекулой винилселенида переходное состояние, трансформирующееся в стабильный продукт реакции. Восьмичленные переходные состояния на пути **C** (как и предреакционные комплексы) стабилизированы благодаря наличию водородных контактов (табл. 3).

Рассчитанные энергии активации реакций присоединения фосфинхалькогенидов **1–6** к винилселенидам **7** и **8**, а также длины водородных контактов в молекулах предпочтительных конформеров образующихся аддуктов **9–20** приведены в табл. 4. Аддукты **9–20** – это третичные фосфинсульфида или фосфинселениды, в молекулах которых атом фосфора имеет пирамидальное строение, заместители при нем ориентированы преимущественно *гош*- или *цис*- [диэдральные углы X=P–C(R¹) и X=P–C–C]. Конформации молекул аддуктов **9–20** стабилизированы внутримолекулярными водородными контактами между атомом серы/селена группы P=X (X = S, Se) или атомом селена алкил(винил)селанильного фрагмента и различными атомами водорода алкильных, фенильных и фенилэтильных заместителей у атома фосфора (Se...H).

Таблица 3. Межатомные расстояния (Å) в переходных состояниях реакций соединений **1–6** с винилселенидами **7, 8** (путь **C**)^a.

№	P ¹ =X ¹	P ¹ –H ¹	P ² –X ²	X ² –H ²	X ¹ –H ²	C ¹ –H ¹	P ² –C ²
1	1.957	1.419	2.151	1.347			
1 + 7	2.004	1.657	2.150	1.383	2.283	1.402	2.294
1 + 8	2.004	1.657	2.150	1.383	2.283	1.402	2.295
2	1.959	1.418	2.149	1.348			
2 + 7	2.013	1.751	2.101	1.429	2.046	1.355	2.404
2 + 8	2.013	1.752	2.102	1.429	2.048	1.353	2.405
3	1.961	1.421	2.153	1.347			
3 + 7	2.012	1.691	2.107	1.427	2.025	1.400	2.355
3 + 8	2.060	1.636	2.060	1.580	2.138	1.445	2.301
4	2.092	1.418	2.275	1.483			
4 + 7	2.145	1.632	2.278	1.540	2.271	1.437	2.287
4 + 8	2.145	1.631	2.278	1.540	2.269	1.438	2.287
5	2.094	1.417	2.268	1.484			
5 + 7	2.155	1.637	2.227	1.593	2.035	1.503	2.342
5 + 8	2.153	1.596	2.228	1.600	2.085	1.569	2.178
6	2.098	1.420	2.275	1.481			
6 + 7	2.143	1.636	2.251	1.561	2.140	1.444	2.302
6 + 8	2.143	1.636	2.251	1.562	2.138	1.445	2.301

^a Нумерация атомов в переходных состояниях на пути **C** приведена на схеме 2.

Вторичные фосфинселениды более реакционноспособны по сравнению с фосфинсульфидами, о чем свидетельствуют значения энергии активации реакций (табл. 4). Полученные результаты хорошо согласуются с известными данными по формированию связей C–P в результате присоединения РН-аддендов к алкенам [10–12].

Механизм присоединения вторичных фосфинсульфидов и фосфинселенидов к алкилзамещенным винилселенидам в отсутствие катализаторов и растворителей был изучен методом теории дифференциала плотности. Реакции присоеди-

нения протекают против правила Марковникова по молекулярному механизму через энергетически выгодное восьмичленное переходное состояние, приводя к образованию третичных фосфинсульфидов или фосфинселенидов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Квантово-химические расчеты выполнены в вычислительном центре Казанского отделения Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН – филиале Федерального государственного учреждения «Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных иссле-

Таблица 4. Энергии активации и энтальпии реакции (кДж/моль) и длины Н-контактов (Å) аддуктов **9–20**.

№	ΔE^\ddagger	$\Delta E_{реакции}$	Конформер	X...H-C-Se	X...H-C _{арил}	Se...H
9	104.1	-140.5	гош,гош,гош	–	–	2.853
10	104.1	-140.5	гош,гош,гош	–	–	2.854
11	100.8	-129.9	гош,цис,цис	2.956	2.776	2.735
12	100.8	-129.9	гош,цис,цис	2.929	2.776	2.635
13	92.8	-129.1	гош,гош,гош	2.982	–	2.823
14	92.9	-129.1	гош,гош,гош	2.981	–	2.820
15	61.0	-144.1	гош,гош,гош	–	–	3.085
16	61.0	-144.2	гош,гош,гош	–	–	3.085
17	72.9	-128.1	гош,цис,цис	2.756	2.794	2.658
18	73.0	-128.0	цис,цис,гош	2.880	2.780	2.861
19	50.8	-148.8	транс,гош,цис	2.813, 2.894	2.988	2.807
20	50.7	-148.9	гош,транс,гош	2.825, 2.917, 2.973	–	2.817

дований Российской академии наук» и в Казанском федеральном университете.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00100 а).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы доступны на <https://www.elibrary.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Phosphorus Ligands in Asymmetric Catalysis: Synthesis and Applications*. Ed. A. Börner. Weinheim: Wiley-VCH. **2008**.
2. Lühr S., Holz J., Börner A. *Chem. Cat. Chem.* **2011**, *3*, 1708–1730. doi 10.1002/cctc.201100164
3. Fan Y.C., Kwon O. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11588–11619. doi 10.1039/C3CC47368F
4. Aizawa S., Fukumoto K., Kawamoto T. *Polyhedron*. **2013**, *62*, 37–41. doi 10.1016/j.poly.2013.06.013
5. Canales S., Villacampa M.D., Laguna A., Gimeno M.C. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *760*, 84–88. doi 10.1016/j.jorganchem.2013.12.017
6. Chapman C.J., Frost C.G., Gill-Carey M.P., Kociok-Köhn G., Mahon M.F., Weller A.S., Willis M.C. *Tetrahedron Asymmetry*. **2003**, *14*, 705–710. doi 10.1016/S0957-4166(03)00088-0
7. Ichikawa E., Suzuki M., Yabu K., Albert M., Kanai M., Shibasaki M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11808–11809. doi 10.1021/ja045966f
8. Gonzalez-Nogal A.M., Cuadrado P., Sarmentero M.A. *Tetrahedron*. **2010**, *66*, 9610–9619. doi 10.1016/j.tet.2010.10.016
9. Boercker J.E., Foos E.E., Placencia D., Tischler J.G. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15071–15076. doi 10.1021/ja404576j
10. Gusarova N.K., Chernysheva N.A., Trofimov B.A. *Synthesis*. **2017**, *49*, 4783–4807. doi 10.1055/s-0036-1588542
11. Malysheva S.F., Gusarova N.K., Artem'ev A.V., Belogorlova N.A., Albanov A.I., Borodina T.N., Smirnov V.I., Trofimov B.A. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 2516–2521. doi 10.1002/ejoc.201301786
12. Gusarova N.K., Chernysheva N.A., Yas'ko S.V., Trofimov B.A. *J. Sulfur Chem.* **2015**, *36*, 526–534. doi 10.1080/17415993.2015.1066375
13. Верещагина Я.А., Исмаилова Р.Р., Чачков Д.В. *ЖОрХ*. **2019**, *55*, 279–286. [Vereshchagina Ya.A., Ismagilova R.R., Chachkov D.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2019**, *55*, 227–233.] doi 10.1134/S1070428019020143
14. Medvedev M.G., Bushmarinov I.S., Sun J., Perdew J.P., Lyssenko K.A. *Science*. **2017**, *355*, 49–52. doi 10.1126/science.aah5975

15. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A. Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. *Gaussian 09*, Inc., Wallingford CT, **2009**.
16. Davies R., Patel L. *Chalcogen Chemistry: New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium*. 2nd Edn. Eds. F.A. Devillanova, W.-W. du Mont. Cambridge: RSC. **2013**, 2, 238.

Quantum Chemical Study of Addition of Secondary Phosphine Chalcogenides to Vinylselenides

Ya. A. Vereshchagina^{a, *}, R. R. Ismagilova^a, D. V. Chachkov^b, and N. A. Chernysheva^c

^a Kazan Federal University, 420008, Russia, Republic of Tatarstan, Kazan, ul. Kremlevskaya 18
*e-mail: yavereshchagina@yahoo.com

^b Kazan Department of Joint Supercomputer Center of Russian Academy of Sciences –
Branch of Federal State Institution “Scientific Research Institute for System Analysis of the RAS”,
420111, Russia, Republic of Tatarstan, Kazan, ul. Lobachevskogo 2/31

^c Favorsky Institute of Chemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
664033, Russia, Irkutsk, ul. Favorskogo 1

Received June 2, 2020; revised June 11, 2020; accepted June 22, 2020

According to the DFT B3PW91/6-31G(d) calculations, the reactions of addition of secondary phosphine sulfides and phosphine selenides with alkyl, phenyl and phenylalkyl substituents to vinylpentyl- and vinylhexylselenides proceed via the molecular mechanism in energetically favorable eight-membered transition state, leading to the formation of anti-Markovnikov tertiary phosphine chalcogenides. Secondary phosphine selenides are more reactive than corresponding phosphine sulfides.

Keywords: phosphine sulfides, phosphine selenides, hydrophosphinylation, vinylselenides, reaction mechanism, DFT calculations