

Anna Brol

Jony 1-fosfonoalkilowe jako reaktywne intermediały w reakcjach heterolizy wiązania węgiel-heteroatom

Jony karbeniowe, dawniej nazywane karbokationami, są często spotykanymi intermediałami w reakcjach związków organicznych. Powstają one najczęściej w reakcjach heterolitycznego rozpadu wiązania węgiel-heteroatom w halogenoalkanach, w solach oksoniowych, w solach amoniowych i w solach diazoniowych. Wpływ grup sąsiadujących na reaktywność jonów karbeniowych został obszernie opisany w literaturze chemicznej, jednak nie ma informacji o jonach karbeniowych zawierających sąsiadującą grupę fosfonową (jonach 1-fosfonoalkilowych), ani żadnych reakcji, które mogłyby zachodzić z udziałem tych jonów. Z tego względu, ta właśnie tematyka została przeze mnie wybrana jako temat wiodący dysertacji.

Celem pracy było zbadanie, czy jony 1-fosfonoalkilowe powstają w reakcjach, w których intermediałami są jony karbeniowe. W dysertacji opisałam syntezę prekursorów i badania reakcji heterolitycznego rozpadu wiązania węgiel-heteroatom w następujących związkach:

- 1) w solach N,N-dialkilo-N-(1-fosfonoalkilo)amoniowych i w solach N,N,N-trialkilo-N-(1-fosfonoalkilo)amoniowych,
- 2) w solach 1-fosfonoalkanodiazoniowych,
- 3) w solach 1-fosfonoalkilooksoniowych.

W reakcjach soli N,N-dialkilo-N-(1-fosfonoalkilo)amoniowych, powstających *in situ* w wyniku protonowania kwasów 1-[bis(fosfonometylo)amino]alkilofosfonowych, kwasów 1-[alkilo(fosfonometylo)amino]alkilofosfonowych oraz kwasów 1-(dialkiloamino)alkilofosfonowych, nie zaobserwowałam produktów reakcji rozpadu wiązania C-N, które mogłyby sugerować udział jonu 1-fosfonoalkilowego. W tych związkach zachodzi głównie protonowanie grupy fosfonowej, a następnie heterolityczny rozpad wiązania C-P.

Czwartorzędowe sole amoniowe z grupą fosfonową – sole N,N,N-trialkilo-N-(1-fosfonoalkilo)amoniowe - są trwałe w środowisku kwaśnym. W przeciwieństwie do czwartorzędowych soli amoniowych bez grupy fosfonowej, większość zbadanych soli N,N,N-trialkilo-N-(1-fosfonoalkilo)amoniowych jest również trwała w środowisku alkalicznym. Tylko w reakcjach niektórych soli powstające produkty pozwalają na postulowanie obecności jonów 1-fosfonoalkilowych jako intermediałów.

W reakcjach kwasów 1-aminoalkilofosfonowych z HNO₂, w których tworzą się przejściowo sole 1-fosfonoalkanodiazoniowe, powstają produkty (addycji nukleofila, eliminacji oraz przegrupowania) dowodzące obecności jonów 1-fosfonoalkilowych jako intermediałów.

Sole 1-fosfonoalkilooksoniowe, które tworzą się w wyniku protonowania kwasów 1-hydroksyalkilofosfonowych, są względnie trwałe w środowisku kwasu chlorowodorowego, odczynnika Lucasa (ZnCl₂/HCl), kwasu bromowodorowego i kwasu siarkowego (VI). Tylko w reakcjach niektórych kwasów 1-hydroksyalkilofosfonowych powstające produkty pozwalają na postulowanie obecności jonów 1-fosfonoalkilowych jako intermediałów. Te związki ulegają też konkurencyjnemu protonowaniu grupy fosfonowej, a następnie heterolitycznemu rozpadowi wiązania C-P.

Z moich badań wynika, że jony 1-fosfonoalkilowe są intermediałami w wielu reakcjach chemicznych. Grupa fosfonowa nie ma wpływu stabilizującego na jony 1-fosfonoalkilowe, ani nie wymusza żadnego kierunku reakcji. Największy wpływ na trwałość i kierunek reakcji jonów 1-fosfonoalkilowych mają pozostałe podstawniki. Słabą reaktywność wielu związków zawierających grupę fosfonową w pozycji 1 można wytłumaczyć dużą zawadą stereoelektronową grupy fosfonowej.