

Повышение эффективной электрофильности арилсульфенатов в реакциях присоединения к кратной связи

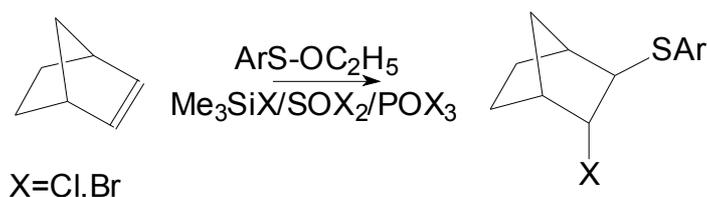
Мухина О. А.

МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический факультет

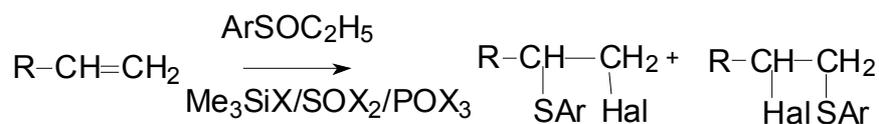
Эфиры сульфеновых кислот относятся к слабым электрофилам и чрезвычайно неактивны в реакциях присоединения по кратным связям. Например, для реакции фенилсульфената с циклогексеном потребовалось семь суток [1]. Можно существенно ускорить реакции сульфенилирования, если воспользоваться концепцией эффективной электрофильности [2,3], в рамках которой разработаны представления о различных путях активации слабых электрофилов.

Так, в присутствии оксогалогенидов фосфора и серы или триметилсилилгалогенидов реакции электрофильного присоединения проходят при комнатной температуре за 15-20 минут и характеризуются высокими выходами.

Например, в реакции с норборненом образуется единственный продукт с выходом 92-99% в зависимости от используемого активатора.



В результате реакции с другими олефинами также с высокими выходами (70-90%) образуются соответствующие бромсульфиды и хлорсульфиды. В случае терминальных алкенов и алкинов реакция приводит к образованию двух изомерных продуктов - по правилу Марковникова и против правила Марковникова.



Сtereoхимические закономерности протекания реакции являются подтверждением ее электрофильного механизма.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 05-03-32737) и программы РАН «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и химических процессов».

- ¹. Hogg D. R., Smith J. H., Vipond P. W., *J. Chem. Soc. C.*, 1968, 2713
- ². Зефирова Н. С., Смит В. А., Бодриков И. В., Кример М. З., *Докл. АН СССР*, 1978, **240**, 858
- ³. Зефирова Н. С., Бодриков И. В., *ЖОрХ*, 1983, **19**, 2225