

АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

На правах рукопису

ЮРЧЕНКО

Олександр Олексійович

ФОСФОРИЛЬОВАНІ ІНДОЛІЗИНИ,
ІМІДАЗО[1,2-А] ПІРИДИНИ ТА ІМІДАЗОЛИ

02.00.03 — Органічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ 1993

ДВ 28.443

Дисертацією є рукопис.
Робота виконана в Інституті органічної хімії Академії Наук України

Наукові керівники:

доктор хімічних наук Козлов Е. С. (ІОХ АН України),
кандидат хімічних наук Толмачов А. О. (ІОХ АН України).

Офіційні опоненти:

1. Доктор хімічних наук, проф. Драч Б. С. (ІБОіНХ АН України),
2. Кандидат хімічних наук Онисько П. П. (ІОХ АН України).

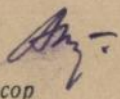
Провідна організація: Київський державний університет ім. Т. Г. Шевченка м. Київ.

Захист відбудеться 25 жовтня 1993 р. в 14 годин на засіданні Спеціалізованої вченої Ради Д. 016.05.01 при Інституті органічної хімії АН України (253660, Київ-94, вул. Мурманська, 5).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотечі Інституту органічної хімії АН України, (253660, Київ-94, вул. Мурманська, 5).

Автореферат розісланий 22 жовтня 1993 р.

Вчений секретар
Спеціалізованої вченої Ради
доктор хімічних наук, професор


А. Я. Ільченко

ЛННБ України ім. В. Стефаника



00802751 (N)

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТИ

Актуальність. Однією з найважливіших проблем синтетичної фосфорорганічної хімії є створення зв'язку фосфор-вуглець. Найпростішим прикладом утворення такого зв'язку служить фосфорилування ненасичених сполук п'ятихлористим фосфором. В якому атакуючов частков є достатньо електрофільний катіон PCl_5^+ . Галогеніди тривалентного фосфору - менш активні електрофільні частки і не реагують із незаміщеними алкенами. Однак цей синтетичний напрямок став інтенсивно розвиватися в 80-і роки, коли було встановлено, що вінілові ефіри та енаміни, які містять біля подвійного зв'язку донорні замісники - легко фосфорилуються галогенідами $P(III)$.

Аналогія між реакційнов здатністю енамінів та п'ятичлених азотистих гетероциклів дозволила поширити реакції фосфорилування галогенідами кислот $P(III)$ на ряд гетероароматичних систем - піррол, індол та ін.

Хімія ароматичних і гетероциклічних сполук із фосфоровмісними замісниками розвивається в останній час дуже бурхливо, що зумовлено їх зростаючов препаративнов та практичнов цінність. Багато з цих сполук мають біологічну активність, комплексоутворювчі властивості, здібність інгібувати корозії і т.д. Однак, більшість фосфоровмісних ароматичних та гетероциклічних сполук залишаються важкодоступними речовинами. Для їх синтезу, як правило, використовують металоорганічні похідні або проводять фосфорилування у присутності каталізаторів Фріделя - Крафтса.

Серед азотистих гетероциклів безумовний інтерес становить фосфорилування сполук, що містять імідазолні та піррольні фрагменти тому, що відома висока фізіологічна активність таких похідних. Огляди, присвячені фосфорилуванню похідним імідазолу та пірролу, свідчать про складність існуючих методів їх одержання. Як сполуки з фрагментами пірролу та імідазолу нами було вибрано для фосфорилування індолізїни, імідазо[1,2-а]піридини та імідазоли. Серед них відомим був лише один представник фосфорилуванних індолізїнів та декілька 2-фосфорилуванних імідазолів, одержаних достатньо складними методами. В той же час обсяг літератури дозволяє зробити висновок, що вони є достатньо активними в реакціях електрофільного заміщення, що дозволило припустити можливість їх фосфорилування галогенангідридами тривалентного фосфору.

Мета цього дослідження полягала у розробці методів С-фосфорильовання галогенідами Р(III) індолізіну, імідазо[1,2-а]піридину та імідазолу та вивчення хімічних властивостей фосфорильованих гетероциклів.

Наукова новизна та практична цінність роботи. Розроблені зручні препаративні методи синтезу як 3-, так і 1-фосфорильованих індолізинів, 3-фосфорильованих імідазо[1,2-а]піридинів, 2-фосфорильованих імідазолів та бензімідазолів. Одержано широкий ряд фосфорильованих похідних цих гетероароматичних систем як з три-, так і п'ятивалентним атомами фосфору.

Знайдена протікаєча з кількісним виходом ізомеризація 3-фосфорильованих індолізинів в 1-фосфорильовані, вивчено вплив замісника в положенні 2 індолізіну, розчинників та інших факторів на процес ізомеризації.

При вивченні алкілювання 3-фосфорильованих імідазо[1,2-а]піридинів, 2-фосфорильованих імідазолів з тривалентним атомом фосфору (в тому числі амідифосфонітів) було показано, що реакція алкілювання може протікати як по атому фосфора, так і по атому азота гетероциклу. Причому напрямок алкілювання залежить від жорсткості або м'якості алкілюючого агента.

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідались на xxvii конференції молодих вчених ІОХ АН України (м.Київ, 1991р.), ii конференції "Снаміни в органічному синтезі" (м.Перм, 1991р.), v Всесоюзному симпозиумі по азотвмісних гетероциклах (м.Чорноголовка, 1991р.), xii Міжнародній конференції по хімії фосфору (м.Тулуза, Франція, 1992р.), xvi Українській конференції з органічної хімії (м.Тернопіль, 1992р.), ix Міжнародному симпозиумі по хімії фосфору (м.С.-Петербург, 1993р.).

Публікації. По темі дисертаційної роботи опубліковано 6 наукових праць, тези та доповіді.

Структура та об'єм роботи. Дисертація викладена на 162 сторінках та складається із вступу, 2-х глав, висновків, списку літератури, який включає 239 найменувань. В роботі міститься 12 таблиць та 5 рисунків.

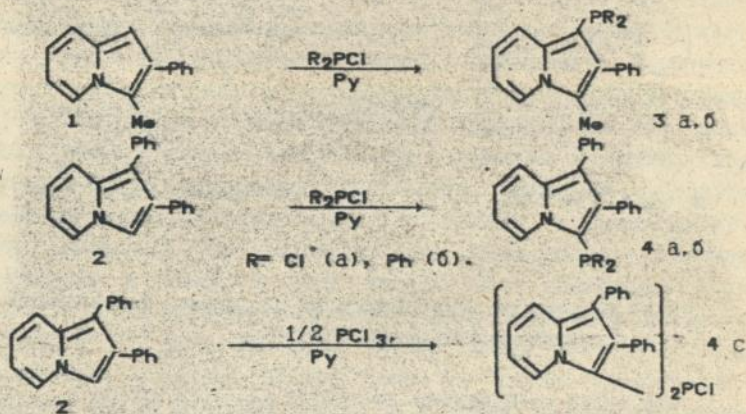
Кожній з глав передують літературний огляд, присвячений реакціям електрофільного заміщення в ряду конкретних гетероциклів.

ЗМІСТ РОБОТИ

1. ФОСФОРИЛЬОВАНІ ІНДОЛІЗИНИ.

1.1. Фосфорилування 1,2- та 2,3-дизаміщених індолізинів.

Свої дослідження по фосфорилуванню індолізину ми розпочали з 1,2- та 2,3-дизаміщених індолізинів, оскільки в цьому випадку положення фосфорилування не повинно викликати сумніву. Виявилось, що і 1,2- і 2,3-дизаміщені індолізини гладко фосфорилуються галогенідами р(III) і настільки активні в цих реакціях, що, на відміну від інших гетероароматичних систем, фосфорилування можна провести не тільки трибромистим, а й трихлористим фосфором а також найменш активним дифенілхлорфосфіном. Крім того, до одного атома фосфору можуть бути введені два гетероароматичних залишки.



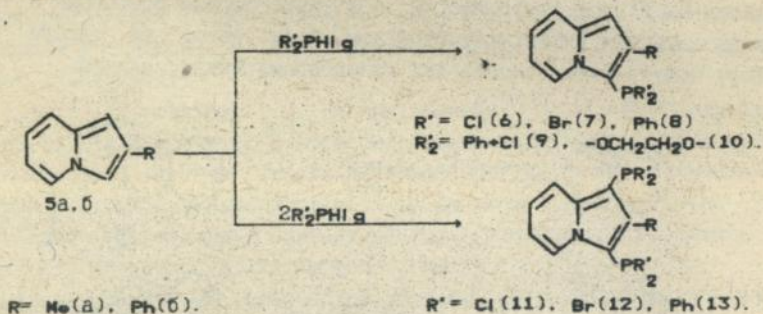
Відмітимо, що хімічні зсуви сигналів фосфору в спектрах ЯМР ^{31}P 1- та 3-фосфорильованих індолізинів помітно відрізняються, що поряд з іншими спектральними методами (ЯМР ^{13}C и ПМР) використано нами надалі як для ідентифікації ізомерних сполук, так і для спостереження за процесом ізомеризації 3-фосфорильованих індолізинів.

1.2. Фосфорилування 2-заміщених індолізинів.

Вивчення взаємодії галогенідів р(III) з 2-заміщеними індолізинами показало, що реакція подібно до ряду інших реакцій

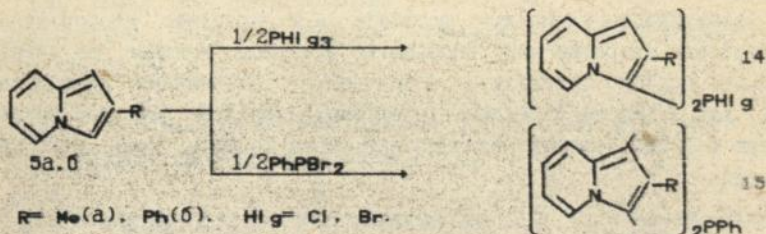
електрофільного заміщення протікає регіоселективно з утворенням 3-фосфорильованих індолізинів. В реакції можуть бути використані самі різноманітні галогеніди P(III): трибромистий, трихлористий фосфор, дифенілхлорфосфін, етиленхлорфосфіт. Виходи в більшості випадків близькі до кількісних.

2-Заміщені індолізини вдається також профосфорильувати двічі по положеннях 3 та 1 навіть такими малоактивними фосфорильовувачами, як трихлористий фосфор та дифенілхлорфосфін, хоча відомо, що повторне ацилювання індолізинів протікає з великими труднощами. Відмітимо, що для синтезу дифосфорильованих індолізинів препаративно більш зручно використовувати надлишок фосфорильовувачого агента.



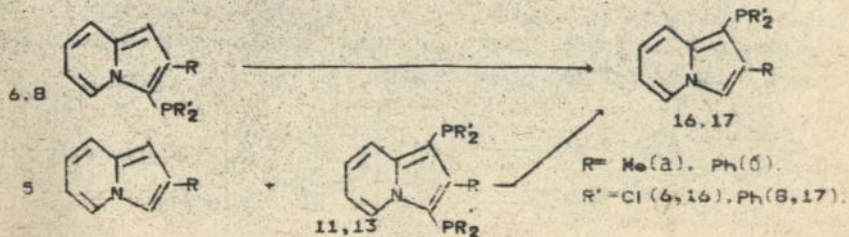
1.3. Фосфіни та галогенфосфіни з двома індолізиновими залишками біля атома фосфору.

При зміні співвідношень реагентів вдається одержати сполуки, в яких до атома фосфору приєднано два гетарильних залишки. Реакції з фенілдибромфосфіном нам не вдалося провести регіоселективно; в даному випадку було отримано суміш всіх трьох можливих ізомерних фосфінів. Цікаво, що співвідношення продуктів реакції при витримуванні реакційної суміші змінвалося. Цей факт, а також те, що, судячи з спектрів ЯМР ^{31}P в 3-фосфорильованих індолізинах часто присутні домішкові сигнали 1-фосфорильованих ізомерів - спонукав нас більш докладно вивчити ці сполуки, що обговорюється в наступному розділі.

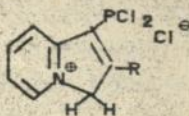
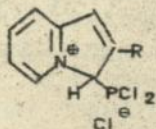


1.4. Ізомеризація 3-фосфорильованих індолізинів в 1-фосфорильовані ізомери.

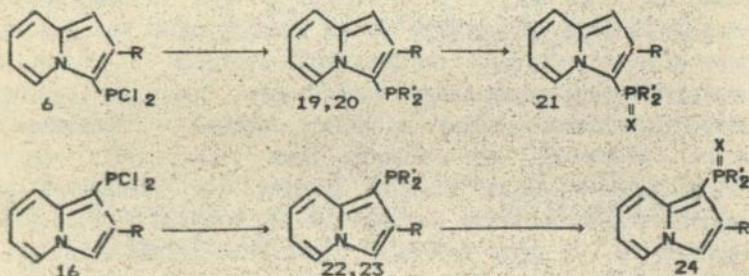
Описаний вище дихлорфосфін **6a** досить стійка сполука, яку можна як завгодно довго зберігати в індивідуальному стані чи в розчинах піридину чи бензолу. Однак в розчинниках, що містять, як правило мікродомішки кислого характеру, - ацетонітрилі, хлористому метилені, хлороформі сполука **6a** миттєво ізомеризується в дихлорфосфін **16a**, в якому PCl_2 -група знаходиться в положенні 1 індолізину. Ізомеризація протікає настільки швидко, що в спектрі ЯМР **31P** в цих розчинниках взагалі не вдається зафіксувати сигнал дихлорфосфіна **6a**, а у випадку дихлорфосфіна **6б** - процес закінчується протягом 3 годин. Процес ізомеризації можна однак значно уповільнити, якщо до ацетонітрилу чи хлороформу додати деяку кількість основи - триетиламіну чи піридину. Виявилось, що знайдена нами ізомеризація властива і дифенілфосфінам **в**. Однак, в цьому випадку для завершення реакції ізомеризації при кімнатній температурі для фосфіна **6a** потрібно 3 а для фосфіна **6б** - 5 днів. На нашу думку, механізм даної реакції міжмолекулярний, оскільки спостерігаючи за ходом ізомеризації по спектрах ЯМР **31P** ми фіксували появу та наступне зникнення сигналів дифосфорильованих індолізинів **11**. Побічним підтвердженням саме такого механізму реакції є незалежний синтез 1-фосфорильованих індолізинів при безпосередній взаємодії індолізину **5** з дифосфорильованим індолізином **11**.



Ізомеризація у випадку фосфінів 6,8 протікає необоротно і спостерігати зворотнє перетворення не вдається. Можливо, це зв'язано з тим, що подібно індолізінам з ацильними замісниками протонування як 3-, так і 1-фосфорильованих індолізінів протікає виключно по атому вуглецю с-3, що полегшує відщеплення атома фосфору саме від цього положення.

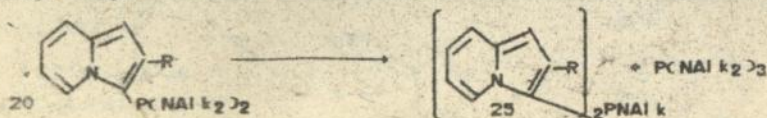


Таким чином, нами розроблено простий метод синтезу ізомерних дихлорфосфінів 6, 16, які були використані для синтезу широкого ряду 1- і 3-фосфорильованих індолізінів як із три-, так і з п'ятивалентним атомами фосфору - 19-23. Звичайним чином були одержані аміди, ефіри. Їх похідні - фосфонати та тіофосфонати.



R=Me (a), Ph (б); R'=OAlk (19,22), NAlk₂ (20,23); X=C,S.

Для амідфосфоніта 20 3-1-ізомеризація супроводжується симетризацією, і основним продуктом перетворення поряд з гексаалкілтриамідфосфітом є амідфосфінит 25, в якому атом фосфору приєднаний до індолізинових залишків по положенню 3. Склад продуктів реакції практично не залежить від того, взятий за вихідний 1- чи 3-фосфорильований ізомер, тобто в цьому випадку 1-фосфорильований ізомер є термодинамічно більш стійким.



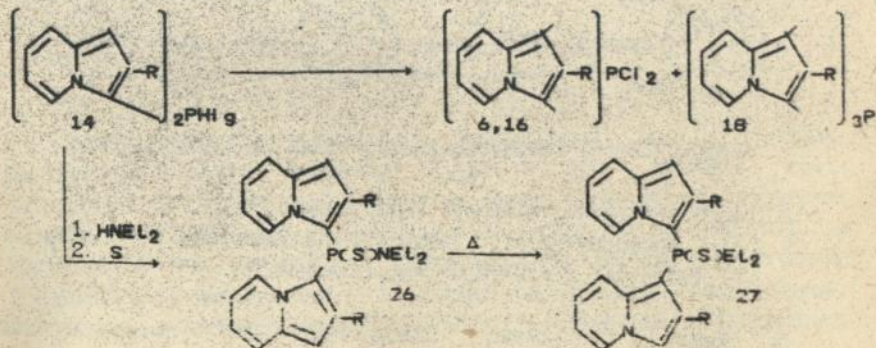
Для інших же вищенаведених сполук як із три-, так і з п'ятивалентним атомом фосфору подібна 3+1-ізомеризація не спостерігається.

1.5. Ізомеризація фосфорильованих індолізинів з двома та трьома індолізиновими залишками.

При змішуванні трьох молів індолізину 5 з трибромистим фосфором в піридині спочатку утворюється суміш чотирьох фосфінів, в яких атом фосфору зв'язаний з індолізиновими залишками по обох можливих положеннях. Однак, при витримуванні реакційної суміші при кімнатній температурі протягом місяця відбувається утворення фосфіну 18, в якому атом фосфору зв'язаний з індолізином тільки по положенню 3, при цьому має місце зворотній напрямок ізомеризації.



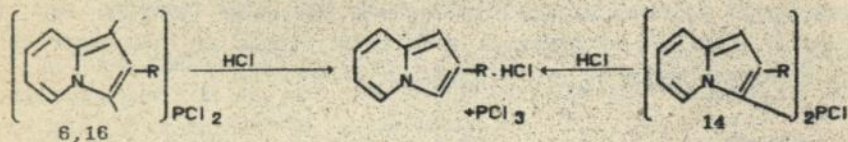
Ди(індолізил)хлорфосфін 14 існує тільки в розчині, а при спробі його виділення перетворюється в суміш 1- і 3-заміщених дихлорфосфінів 6,16 та три(індолізил)фосфінів 18, тобто і в цьому випадку відбувається ізомеризація, яка супроводжується симетризацією. В пом'якшених умовах сполуку 14 вдається перетворити в тіофосфінат 26, який при тривалому кип'ятінні в ацетонітрилі ізомеризується в тіофосфінат 27, в якому атом фосфору приєднаний до одного індолізинового залишку по положенню 1, а до другого - по положенню 3.



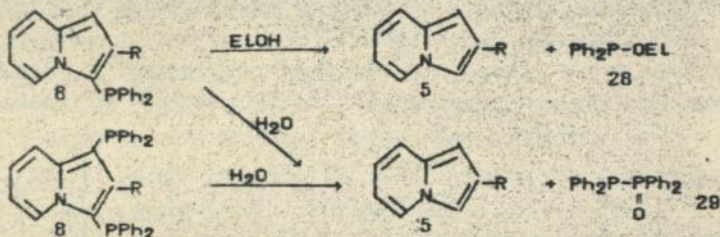
Ця реакція є єдиним прикладом ізомеризації фосфорильованих індолізинів з P(V).

1.6. Реакції, що супроводжуються розривом P-C-зв'язку.

Незвичайна лабільність P-C-зв'язку в фосфорильованих індолізинах проявляється не тільки в реакціях ізомеризації, але і в більш простих перетвореннях. При пропусканні через розчини дихлорфосфінів 6,16 та хлорфосфіну 14 сухого хлороводню C-P-зв'язок миттєво розривається. Фосфорильовані енаміни, як було показано раніше, поведуть себе аналогічно.



Розрив C-P-зв'язку в дифенілфосфінах 8 відбувається і при дії спиртів. Вже при розчиненні їх в хлороформі з невеликими домішками спирту C-P-зв'язок розривається з утворенням солі індолізіну та фосфініту 28. При дії води на фосфіни 8,13 також відбувається розрив C-P-зв'язку, причому при дії на фосфін 13 одного моля води відбувається розрив обох C-P-зв'язків з утворенням індолізіну і P-P-сполуки 29.



2. ФОСФОРИЛЬОВАНІ ІМІДАЗО[1.2-а]ПІРИДИНИ ТА ІМІДАЗОЛИ.

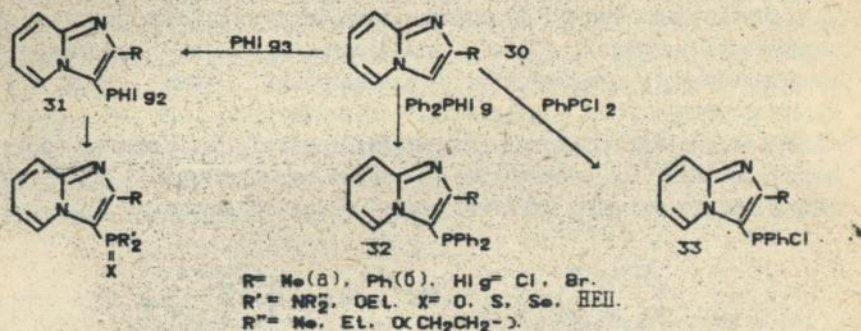
2.1. Фосфорильовані імідазо[1.2-а]піридини.

2.1.1. Фосфорильовані імідазо[1.2-а]піридини з одним імідазо[1.2-а]піридиновим залишком.

До наших досліджень відомостей про фосфорильовані

імідазо[1,2-а]піридини не було, як і даних про реакції ацилювання цієї гетероциклічної системи.

Виявилось, що галогеніди P(III) гладко взаємодіють з 2-заміщеними імідазо[1,2-а]піридинами в присутності основ, утворюючи 3-фосфорильовані похідні. Для фосфорильовання були використані трихлористий, трибромистий фосфор, фенілдіхлорфосфін, дифенілгалогенфосфіни. Імідазо[1,2-а]піридини в деякій мірі менш активні в реакціях фосфорильовання, ніж індолізینی, оскільки реакції з дифенілхлорфосфіном вдається провести лише з 2-метилімідазо[1,2-а]піридином; 2-фенілімідазо[1,2-а]піридин реагує лише з дифенілбром- або дифенілодфосфіном. Про меншу активність імідазо[1,2-а]піридинів свідчить і той факт, що реакція з фенілдіхлорфосфіном зупиняється на стадії утворення хлорфосфіну 33.

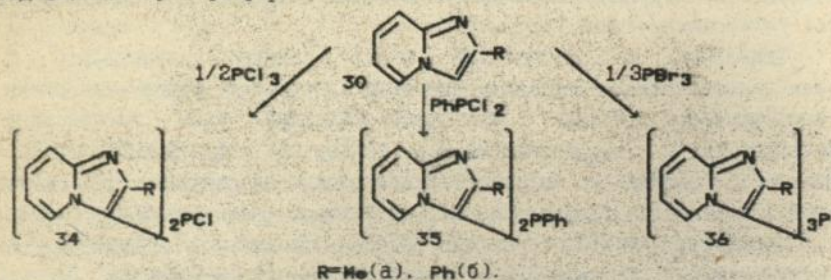


Із діхлорфосфінів 31 одержано широкий ряд похідних як з три-, так і п'ятивалентними атомами фосфору.

2.1.2. Фосфорильовані імідазо[1,2-а]піридини з двома і трьома гетероциклічними залишками.

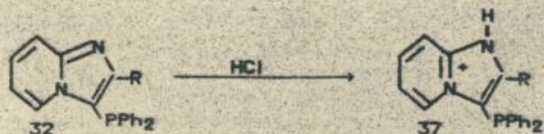
Менша активність імідазо[1,2-а]піридину не є, однак, перешкодою для введення двох чи навіть трьох імідазо[1,2-а]піридинових залишків до одного атома фосфору. Звертає на себе увагу рідкісний сильнополярний зсув сполуки 36 -90 м.д. в спектрах ЯМР ³¹P. Цей фосфін цікавий також тим, що він водорозчинний і стійкий як в кислих, так і в лужних середовищах. Таким чином, с-Р-зв'язок в фосфорильованих імідазо[1,2-а]піридинах відрізняється

від с-р-зв'язку в фосфорильованих індолізінах.

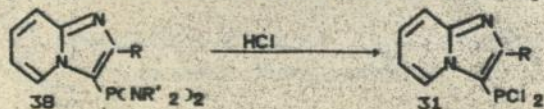


2.1.3. Стійкість с-р-зв'язку в фосфорильованих імідазо[1,2-а]пїридинах.

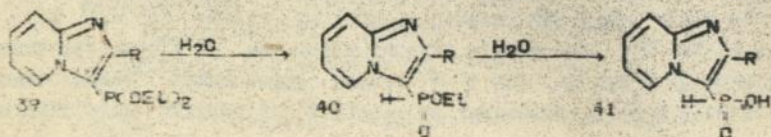
Хімічні властивості фосфорильованих імідазо[1,2-а]пїридинів, як згадувалось вище, різко відрізняються від властивостей фосфорильованих індолізінів, азааналогами яких вони є. Дифенілфосфінопохідні імідазо[1,2-а]пїридинового ряду 32 досить стійкі на повітрі. Їх можна перекристалізувати із спиртів, вони досить стійкі до хлороводню, з яким вони утворюють солі 37, відповідно до спектрів ЯМР ^{31}P - повністю по атому азоту.



Стійким до хлороводню є і с-р-зв'язок в амїдах 38, при дії на них сухого хлороводню вони гладко перетворюються в дихлорфосфіни 31.



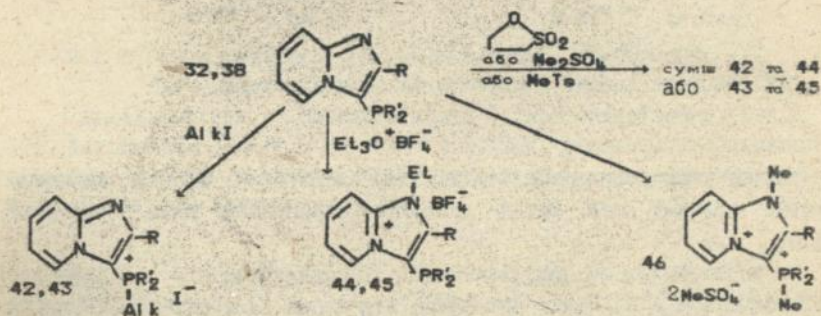
Взаємодія фосфонїтів 39 з водою також протікає без розщеплення с-р-зв'язку.



2.1.4. Алкілювання фосфорильованих імідазогі,2-азіридинів.

Відомо, що при наявності в молекулі тривалентних атомів фосфору та азоту – алкілювання завжди протікає по атому фосфору. Виключення складають лише деякі складні біциклічні фосфіни, в яких алкілювання по атому азота при наяві в молекулі тривалентного атома фосфору реалізується завдяки просторовим факторам. Використовувачи специфіку гетероароматичної системи нам вдалося реалізувати такий незвичайний напрямок алкілювання завдяки не просторовим, а електронним факторам.

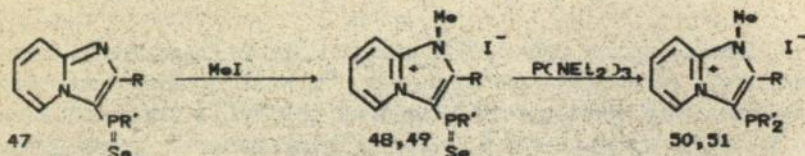
Виявилось, що алкілювання фосфорильованих імідазогі,2-азіридинів може протікати як по атому фосфору, так і по атому азота в залежності від жорсткості чи м'якості алкілювального агента. Алкілювання галоїдними алкілами протікає у всіх випадках тільки по атому фосфора. В той же час, алкілювання триетилоксонію борфторидом проходить виключно по атому азота. Причому такий напрямок реакції реалізується не тільки у випадку фосфінів 32, але і в випадку амідів 38. При алкілюванні різноманітними ефірами сірчаної та сульфокислот ми спостерігаємо утворення суміші продуктів, алкілюваних як по атому фосфора, так і по атому азота. Використання надлишку диметилсульфату приводить до одержання продукту алкілювання і по атому фосфора, і по атому азота.



$R = \text{Me (a)}, \text{Ph (б)}$. $R' = \text{NR}_2' (38, 43, 45, 46); \text{Ph (32, 42, 44)}$.

Фосфіни 44, алкілювані по атому азота n-і не є водорозчинними, що зв'язано з природою аніону. Тому нами був здійснений зустрічний синтез фосфінів з іншим аніоном. При дії на селеніди 47 галоїдних алкілів, алкілювання проходить по атому азота; відновлення р(V)

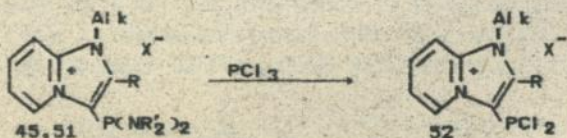
легко здійснюється надлишком гексаєтилтриамідофосфіту.



$R = \text{Me (a)}, \text{Ph (б)}$. $R' = \text{NR}_2 \text{ (49, 51)}$; Ph (48, 50) .

Таким чином, ми синтезували два ряди ізомерних сполук з однаковим аніоном, які відрізняються лише положенням метильної групи - 42, 43 і 50, 51 - та спробували здійснити їх взаємоперетворення. Відомо, що міграція алкільної групи від амонійного центру до тривалентного атома фосфору протікає досить легко. В данному випадку подібне перетворення не відбувається.

До наших робіт були відомі лише фосфіни з амонійним атомом азота в молекулі. Нами одержано алкільовані по атому азота $N-1$ аміді 45, 51, з яких можна одержати ще один тип сполук - дихлорфосфіни 52 - з амонійним атомом азоту.

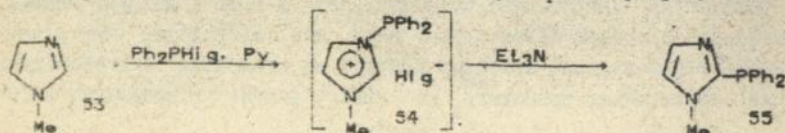


2.2. Фосфорильовані імідазоли та бензімідазоли.

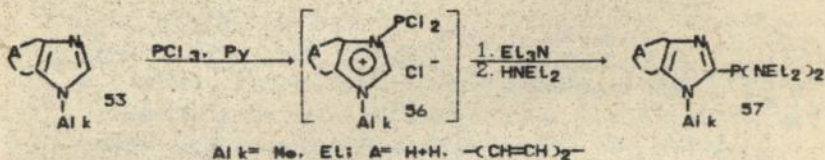
2.2.1. 2-Фосфорильовані 1-алкілімідазоли та бензімідазоли.

Раніше 2-фосфорильовані імідазоли одержували досить складним методом, причому цей метод дозволяв отримувати лише третинні фосфіни.

Ми встановили, що при взаємодії 1-метилімідазолу з дифенілгалогенфосфіном в піридині незалежно від атома галогену спочатку в спектрі ЯМР p_{31} спостерігається сигнал в районі 30 м.д., який належить, ймовірно, аддуктові типу 54. При додаванні до реакційної суміші триетиламіну відбувається миттєве утворення фосфіну 55.

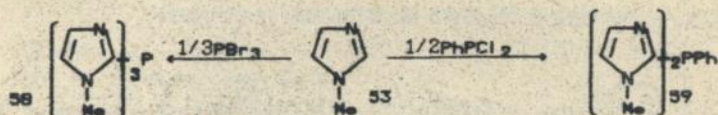


Цей простий метод дозволяє синтезувати не тільки фосфіни 55, а й аміді 57. Так, при взаємодії 1-алкілімідазолів або бензімідазолів з трихлористим фосфором в піридині спостерігається утворення нерозчинного осаду. При послідовному додаванні триетиламіну, а потім диетиламіну з хорошим виходом утворюється амідосфоніти 57.



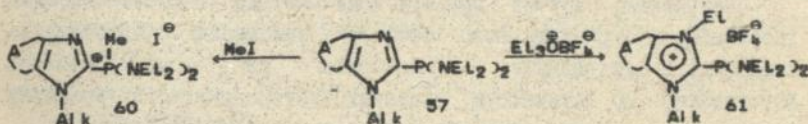
2.2.2. Сполуки фосфору з кількома імідазольними залишками.

Знайдене нами перетворення дозволяє вводити до атома фосфору не тільки один, а й два і три імідазольних залишки. Фосфін 58 цікавий тим, що незважаючи на відсутність іонних центрів він розчиняється в воді і є гідролітично стійким.



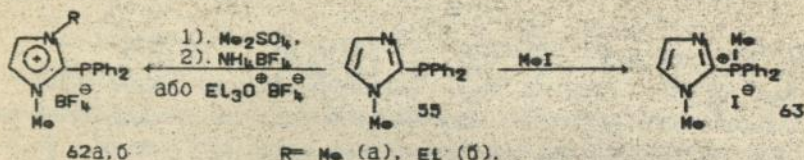
2.2.3. Алкілювання 2-фосфорильованих імідазолів та бензімідазолів.

Алкілювання амідів 57, подібно похідним імідазо[1,2-а]піридину йодистим метилом проходить по атому фосфора, а триетилоксонія борфторидом - по атому азота N-3.

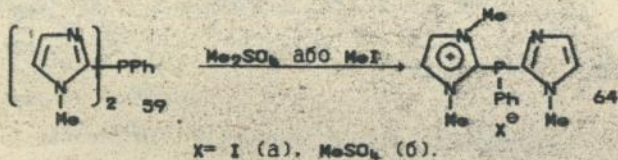


Алкілювання фосфіну 55 йодистим метилом також проходить по атому фосфора, хоча в неочищеному продукті домішка сполуки, алкілюваної по атому азота була зафіксована нами по спектру ЯМР

31p. Алкілювання ж не тільки сілль Мейервейна, а й диметилсульфатом (на відміну від фосфорильваних імідазо1.2-алпіридинів) проходить виключно по атому азота N-3 з утворенням гідролітично стійких фосфінів 62a,б.



У фосфіні 59 алкілювання по атому азота сприяють не тільки електронні, а й просторові фактори, тому алкілювання диметилсульфатом й навіть йодистим метилом протікає тільки по атому азота. Алкілювані фосфіні 64 є гідролітично нестабільними і при витримуванні їх протягом 2 днів в метанолі руйнуються приблизно наполовину, судячи з спектрив ЯМР 31p з відщепленням одного імідазольного залишка й замінов його на метоксигрупу.



ВИСНОВКИ

1. Розроблено зручні препаративні методи С-фосфорильвання галогенідами тривалентного фосфору заміщених індолізинів, імідазо1.2-алпіридинів, імідазолів та бензімідазолів. Встановлено, що активність вказаних гетероциклів в реакціях фосфорильвання знижується від індолізинів до імідазолів.
2. Фосфорильвання 1.2- та 2.3-дизаміщених індолізинів легко протікає як по положенню 3, так і по положенню 1 відповідно. 2-Заміщені індолізینی фосфорильються при співвідношенні реагентів 1:2 - в положення 3 та 1 одночасно.
3. Встановлено, що при фосфорильванні 1-алкілімідазолів та 1-алкілбензімідазолів проміжними продуктами є

- 1-алкілбензімідазолів проміжними продуктами 3-*N*-фосфорильовані амонієві солі, котрі при дії на них основ перетворюються в 2-фосфорильовані імідазоли.
4. Показано, що зв'язок P(III)-C в фосфорильованих індолізінах, подібно до зв'язку P(III)-C в фосфорильованих енамінах, лабільний, і легко розривається при дії хлореводне, спиртів, води. В фосфорильованих імідазо[1,2-*a*]піридинах та імідазолах зв'язок P(III)-C має звичайну стійкість.
 5. Для фосфорильованих індолізинів знайдено каталітичну ізомеризацію 3-P(III)→1-P(III), яка є зручним й поки-що єдиним методом синтезу 1-фосфорильованих індолізинів.
 6. Встановлено, що алкілювання P(III)-фосфорильованих імідазо[1,2-*a*]піридинів, імідазолів та бензімідазолів в залежності від жорсткості та м'якості використовуваного алкілювального агента може протікати як по атому фосфора, так і по атому азота.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Врченко О.О. // Тези доповідей XXVII конференції молодих вчених ІОХ АН України. - м. Київ. 1991.
2. Толмачов А.О., Врченко О.О., Козлов З.С. // ЖОХ. 1991. т. 61. вип. 6. С. 1480-1481.
3. Толмачов А.О., Костик А.Н., Врченко О.О., Козлов З.С., Пінчук О.М. // Тез. допов. II Всесоюзної конференції "Енаміни в органічному синтезі". - м. Перм. 1991.
4. Толмачев А.О., Козлов З.С., Врченко О.О., Івонін С.П., Пінчук О.М. // Тез. допов. Всесоюзного симпозиуму з азотмісних гетероциклів. - м. Чорноголовка. 1991.
5. Толмачов А.О., Врченко О.О., Козлов З.С. // XVI Українська конференція з органічної хімії. Тези доповідей. м. Тернопіль. 1992. С. 53.
6. Толмачов А.О., Врченко О.О., Козлов З.С. // ЖОХ. 1992. т. 62. вип. 5. С. 1188-1190.
7. Толмачов А.О., Врченко О.О., Козлов З.С. // ЖОХ. 1992. т. 62. вип. 5. С. 1190-1192.
8. Толмачов А.О., Врченко О.О., Козлов З.С. // ЖОХ. 1992. т. 62. вип. 7. С. 1667-1670.
9. Tolmachev A.A., Yurchenko A.A., Ivonin S.P., Sviridon A.I..

Kozlov E.S., Pinchuk A.M. // XII-th International Conference on Phosphorus Chemistry. July 6-10, 1992. Toulouse. France. Abstracts of Posters. I-25.

10. Tolmachev A.A., Yurchenko A.A., Ivonin S.P., Sviridon A.I., Kozlov E.S., Pinchuk A.M. // Phosphorus, Sulfur and Silicon. 1993. v. 77. P. 159.
11. Толмачов А. О., Юрченко О. О., Семенова М. Г. // Тез. допов. IX Міжнародного симпозиуму з хімії фосфору. - м. С.-Петербург. 1993. С. 108
12. Толмачов А. О., Юрченко О. О., Семенова М. Г., Фещенко Н. Г. // ЖОХ. 1993. т. 63. вип. 3. С. 714-716.

Підписано до друку 6.10.93. Формат 60x84 1/16. Папір офс.
Офсетний друк. Ум. друк. арк. 0,93. Тираж 50 прим. Зам. 1905в

ВНІ корпоративі УкрНТІ, 252171 Київ 171, вул. Горького, 180.

AB 28.443