

МАТВЕЕВА

Елена Александровна

**СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ФОСФИНОВ И ИХ
ПРОИЗВОДНЫХ С ОБЪЕМНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ НА
ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТНОГО ФОСФОРА**

Специальность 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иркутск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении
науки Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского
Сибирского отделения РАН

Научный руководитель	кандидат химических наук Куимов Владимир Анатольевич
Официальные оппоненты	Руссавская Наталья Владимировна, доктор химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет путей сообщения», кафедра техносферной безопасности, профессор Сокольникова Татьяна Викторовна, кандидат химических наук, ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет», химический факультет, кафедра теоретической и прикладной органической химии и полимеризационных процессов, доцент
Ведущая организация	ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Защита состоится 13 февраля 2018 года в 9 часов на заседании диссертационного совета Д 003.052.01 на базе Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН по адресу: 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН (ИрИХ СО РАН) и на сайте <http://www.irkinstchem.ru>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1, ученому секретарю диссертационного совета; e-mail: dissovet@irioch.irk.ru.

Автореферат разослан «___» декабря 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н.

Арбузова Светлана Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время при разработке удобных подходов к получению фосфорорганических соединений особое внимание уделяется направленному синтезу органических фосфинов, фосфинхалькогенидов и фосфиновых кислот с объемными заместителями. Эти соединения привлекают внимание исследователей как эффективные лиганды для создания специальных металлокомплексных катализаторов, которые зачастую обладают большей каталитической активностью по сравнению с металлокомплексами, синтезированными, например, на основе традиционного трифенилфосфина. Кроме того, органические фосфины и их производные с объемными заместителями используются в качестве эффективных прекурсоров лекарственных средств, стабилизаторов наночастиц, исходных соединений для люминесцентных материалов, экстрагентов благородных металлов и трансурановых элементов. Вместе с тем классические методы получения этих ключевых фосфорорганических соединений не отвечают современным экологическим требованиям, предъявляемым к органическому синтезу, так как основаны на использовании агрессивных и токсичных галогенидов фосфора и металлоорганических реагентов. Поэтому создание, разработка и развитие простых, технологичных и экологически более безопасных синтетических подходов к формированию связи углерод-фосфор непосредственно из элементного фосфора становится все более актуальной задачей.

Среди таких бесхлорных методов синтеза фосфорорганических соединений следует отметить исследования, активно проводимые в научной школе академика О.Г. Синяшина (Россия). Этими учеными разработаны эффективные способы электрохимической и электрокаталитической активации белого фосфора. Хорошо известны также работы итальянских химиков, проводимые под руководством профессора М. Перуззини (Италия) в области функционализации белого фосфора под действием комплексов переходных металлов. В Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН под руководством академика Б.А. Трофимова реализован и активно разрабатывается оригинальный и эффективный метод активации элементного фосфора в присутствии сверхосновных каталитических систем типа гидроксид щелочного металла/полярный негидроксильный растворитель (ДМСО, ГМФТА) или в условиях межфазного катализа. Этот метод позволил синтезировать востребованные органические фосфины, фосфиноксиды и фосфиновые кислоты в экологически приемлемых условиях из элементного фосфора (или генерируемого из него фосфина) и доступных органических электрофилов (алкены, ацетилены, органилгалогениды). Настоящая работа является логическим продолжением развития этой реакции.

Исследования проводились в соответствии с планом НИР ИрИХ СО РАН по теме: "Направленный синтез на базе ацетилена и его производных новых универсальных строительных блоков, биологически активных соединений, мономеров, макромолекул и гибридных нанокомпозитов с

целью получения веществ и материалов для высоких технологий" (№ гос. Регистрации 01201061738). Отдельные разделы работы проводились при финансовой поддержке Совета при Президенте РФ по грантам и государственной поддержке ведущих научных школ (гранты НШ-156.2014.3, 7145.2016.3), Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-03-01257-а).

Цель работы – направленный синтез ранее не известных или труднодоступных органических фосфинов, фосфиноксидов и фосфиновых кислот с объемными радикалами на основе элементарного фосфора.

Для достижения поставленной цели предполагалось решить следующие задачи:

- реализовать прямые реакции элементарного фосфора со слабоэлектрофильными реагентами (замещенные стирола, винилсиланы, галогениды конденсированных аренов) в сверхосновных системах типа КОН/ДМСО или $t\text{BuOM}$ ($M = \text{Na}, \text{K}$)/ДМСО и разработать на основе этих реакций удобный подход к получению органических вторичных и третичных фосфинов, их фосфиноксидов и H -фосфиновых кислот;
- на основе фосфорилирования 1-бромнафталина и фуллерена C_{60} фосфином (генерируемым из красного фосфора в водно-щелочной среде) разработать удобные методы синтеза органических фосфинов и их окисленных производных, содержащих объемные заместители;
- синтезировать практически важные металлокомплексы, используя в качестве лигандов третичные фосфины с объемными радикалами.

Научная новизна и практическая значимость работы.

Получила дальнейшее развитие реакция прямого фосфорилирования органических субстратов системой элементарный фосфор/сверхсильное основание. В этот процесс были введены новые или ранее малоизученные слабоэлектрофильные реагенты с объемными радикалами: α -метилстиролы, 2,4-дифенил-4-метил-1-пентен, 1,4-дифенилбутадиен-1,3, 9-бромантрацен, винил(триметил)силан. В результате предложены удобные методы синтеза перспективных органических фосфинов, фосфиноксидов и фосфиновых кислот, выход и соотношение которых зависит от строения исходных реагентов и условий эксперимента.

На основе реакции α -метил- и 4-хлор- α -метилстиролов с красным фосфором в суспензии КОН/ДМСО, протекающей при нагревании (110-130°C) или при дополнительной микроволновой активации, разработаны условия направленного синтеза соответствующих вторичных и третичных фосфинов, фосфиноксидов и H -фосфиновых кислот, выход которых достигает 78%.

Впервые реализовано прямое фосфорилирование 2,4-дифенил-4-метил-1-пентена (димера α -метилстирола), 1,4-дифенилбутадиена-1,3 и 9-бромантрацена триадой $\text{P}_{\text{кр}}/\text{KOH}/\text{DMSO}$ (60-120°C), приводящее к образованию с хорошим выходом 4-метил-2,4-дифенилпентилфосфиновой,

1,4-дифенилбутилфосфиновой и 9-антраценилфосфиновой кислот, соответственно.

Получена новая фундаментальная информация о возможности использования винилсиланов как электрофилов в реакции с красным фосфором под действием сверхсильного основания.

Ди- или три(1-нафтил)фосфины синтезированы с хорошим выходом реакцией фосфина (генерируемого из красного фосфора и водного КОН) с 1-бромнафталином в сверхосновной системе трет-бутилат щелочного металла/ДМСО.

Впервые реализована реакция фосфина с фуллереном (C_{60}), в результате чего синтезированы новые функциональные фосфорсодержащие олигофуллерены.

На основе полученных трис(2-фенилпропил)фосфина и три(1-нафтил)фосфина синтезированы новые комплексы с палладием (II), проявившие каталитическую активность в реакции Соногаширы.

Получен и структурно охарактеризован не известный ранее комплекс Cu(I) с три(1-нафтил)фосфином, обладающий фотолюминесцентными свойствами

Достоверность и надёжность результатов основана на использовании современных методов синтеза и анализа органических соединений – 1D и 2D спектроскопии ЯМР, рентгеноструктурного анализа, ИК и ЭПР спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

Личный вклад автора заключается в планировании, выполнении и анализе экспериментальных исследований, а также в подготовке и написании публикаций.

Апробация работы и публикации. Результаты настоящей работы были представлены на Всероссийских и Международных конференциях: "ОргХим-2016" (С.-Петербург, 2016); "V Научные чтения, посвященные памяти академика А. Е. Фаворского" (Иркутск, 2017); "Фаворский-2017" (Иркутск, 2017).

По материалам диссертационной работы опубликованы 8 статей и тезисы 4 докладов.

Объём и структура работы. Работа изложена на 143 страницах текста. Первая глава (обзор литературы) посвящена рассмотрению известных методов фосфорилирования алкенов, алкинов и органигалогенидов элементарным фосфором или фосфином в присутствии сверхоснования КОН/ДМСО; вторая – изложению и обсуждению результатов собственных исследований; необходимые экспериментальные подробности приведены в третьей главе. Завершается рукопись выводами и списком литературы (163 ссылки).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

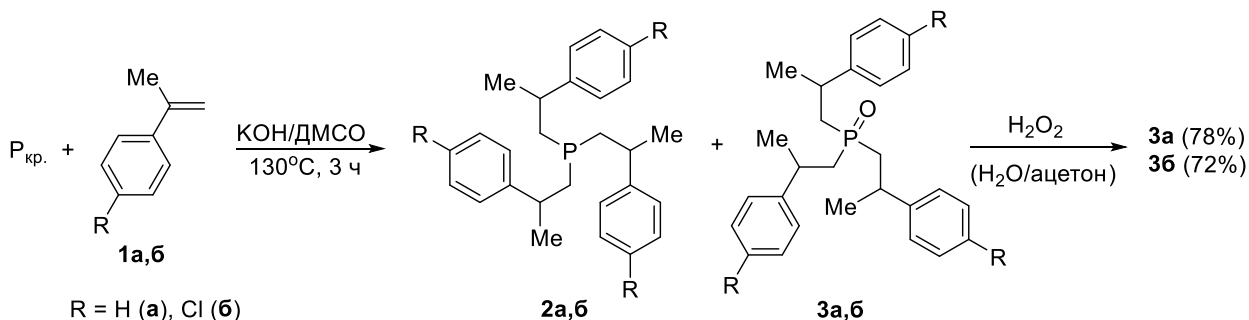
1. Прямое фосфорилирование электрофилов системой $P_{кр.}/KOH/DMCO$

Систематически изучены реакции красного фосфора с замещенными стиrolами (α -метилстиролы, димер α -метилстирола, 1,4-дифенилбутadiен-1,3), винил(триметил)силаном, а также с 9-бромантраценом, протекающие в сверхосновной суспензии KOH/DMCO (здесь и далее был использован полугидратированный KOH) и приводящие в зависимости от строения электрофила и условий реакции к органическим фосфинам, фосфиноксидам и фосфиновым кислотам.

1.1. Реакция α -метилстиролов с красным фосфором в сверхосновной суспензии KOH/DMCO

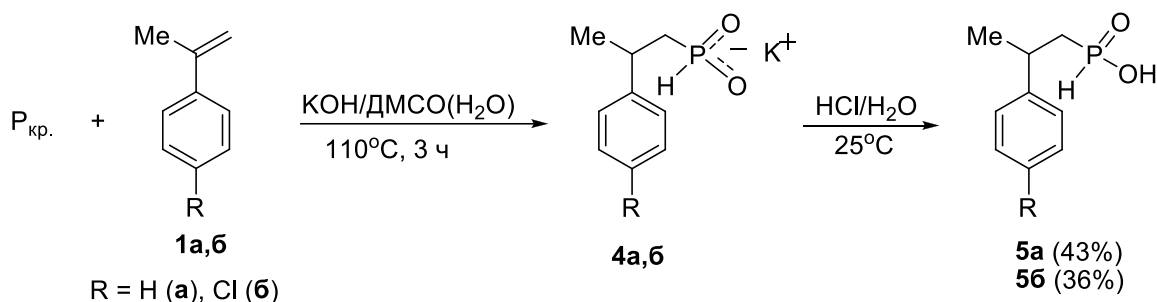
α -Метилстирол **1a** и 4-хлор- α -метилстирол **1б** реагируют с красным фосфором ($P_{кр.}$) при нагревании ($130^{\circ}C$, 3 ч) в суспензии KOH/DMCO, образуя в качестве основных продуктов соответствующие третичные фосфины **2a,б** и их фосфиноксиды **3a,б** в соотношении $\sim 1:1$ (данные ЯМР ^{31}P). Дальнейшая обработка этой смеси водным пероксидом водорода позволила получить третичные фосфиноксиды **3a,б** с выходом 78 и 72%, соответственно (схема 1).

Схема 1

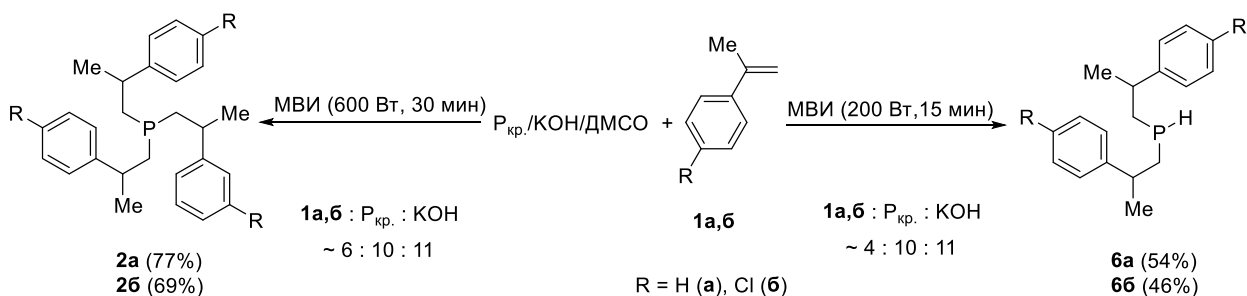


В реакционной смеси были идентифицированы также KH_2PO_2 и калиевые соли фосфиновых кислот **4a,б** (ЯМР ^{31}P).

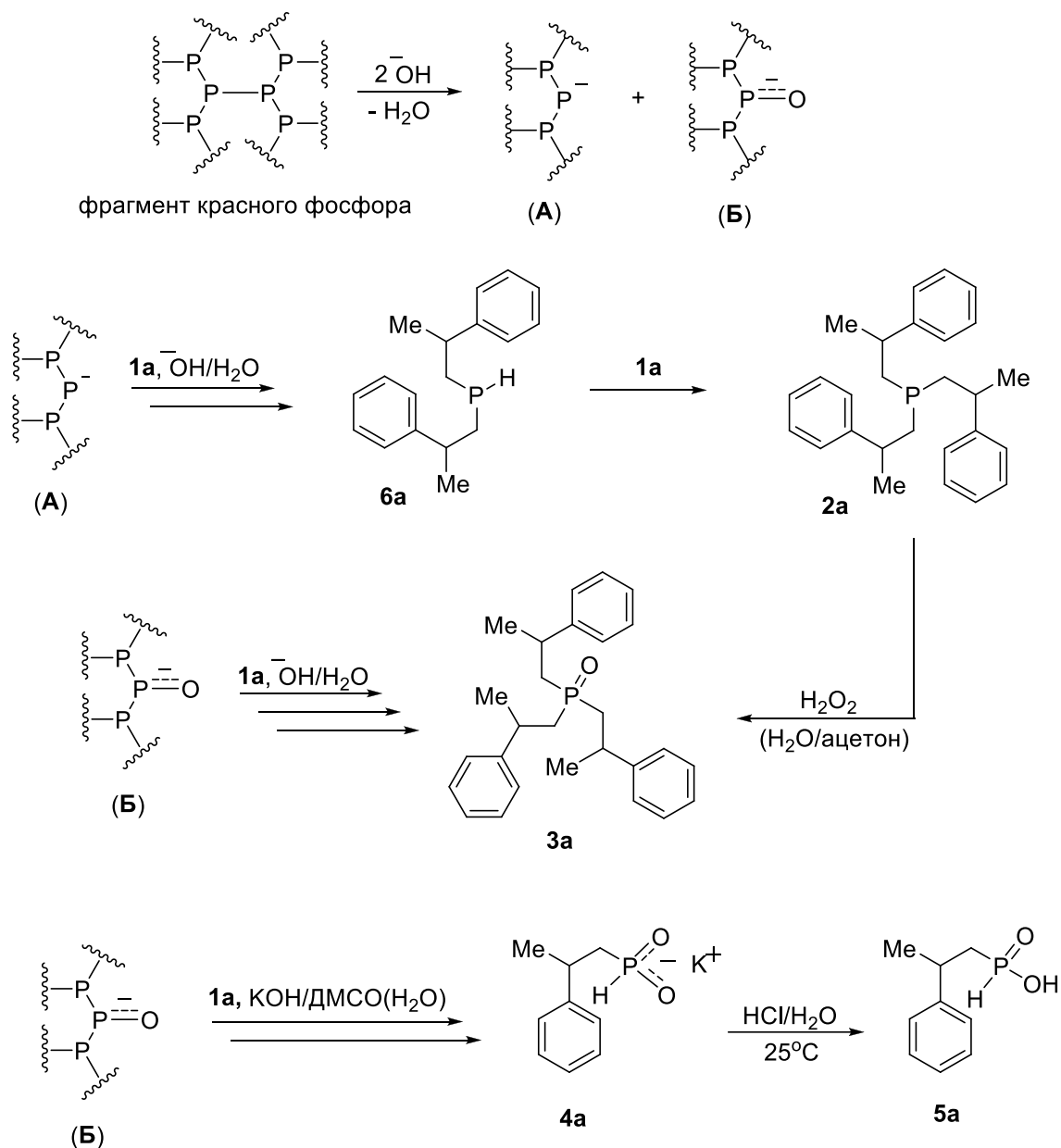
Понижение температуры реакции до $110^{\circ}C$ и одновременное уменьшение основности среды (за счет добавления 50 мол% воды по отношению к гидроксиду калия) приводит к изменению хемонаправленности реакции. В этих условиях были получены с выходом 43 и 36% фосфиновые кислоты **5a,б**, выделенные после соответствующей обработки реакционной смеси, включая стадию ее подкисления водным HCl (схема 2).



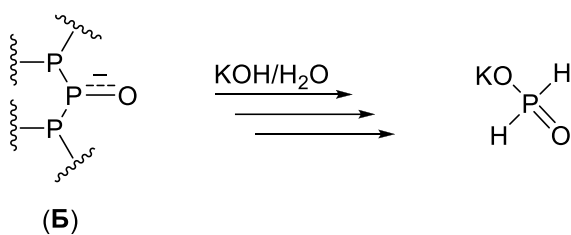
Дополнительное микроволновое содействие данной реакции позволило осуществить направленный синтез вторичных **6a,b** или третичных **2a,b** фосфинов. Так, микроволновое облучение (200 Вт, 15 мин) реагентов **1a,b**/ $\text{P}_{\text{кр.}}$ /KOH, используемых в мольном соотношении, равном 4:10:11, приводит к преимущественному образованию вторичных фосфинов **6a,b** с выходом 54% и 46%, соответственно (схема 3). Третичные фосфины **2a,b** были получены с высоким выходом (69-77%) при увеличении мощности микроволнового облучения до 600 Вт и времени реакции до 30 мин, а также при большем количестве α -метилстиролов, т. е. при соотношении реагентов **1a,b**/ $\text{P}_{\text{кр.}}$ /KOH = 6:10:11 (схема 3).



Следующая схема позволяет объяснить образование фосфинов **2a** и **6a**, фосфиноксида **3a** и фосфиновой кислоты **5a** при взаимодействии красного фосфора с α -метилстиролом **1a** (схема 4). Важная роль отводится образованию супернуклеофильных полифосфид- (А) и полифосфинит-анионов (Б), генерируемые на начальных стадиях «разборки» макромолекулы элементарного фосфора под действием активированного гидроксид-аниона. Далее эти фосфорцентрированные супернуклеофилы присоединяются к слабоэлектрофильной двойной связи стирола **1a** приводя, в конечном счете, к фосфинам (когда конкуренцию за электрофильный центр выигрывают полифосфид-анионы) или фосфиноксиду и фосфиновой кислоте (если более активными конкурентами оказываются полифосфинит-анионы).



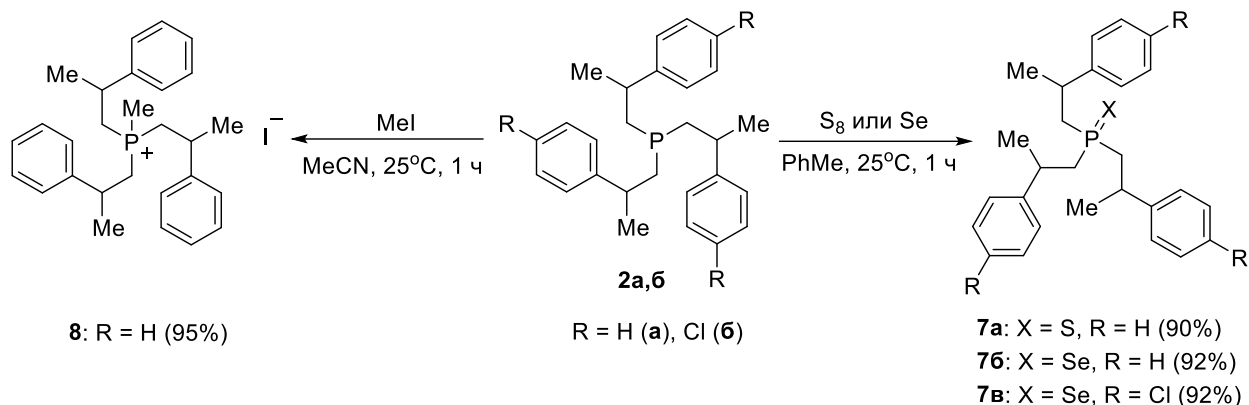
Полифосфинит-анионы (Б) реагируют также с системой КОН/Н₂О, образуя гипофосфит калия (схема 5).



Третичные фосфины **2a,б** легко окисляются элементарными серой и селеном, а также реагируют с MeI, образуя практически с количественным

выходом соответствующие третичные фосфинхалькогениды **7a-b** или фосфониевую соль **8** (схема 6).

Схема 6

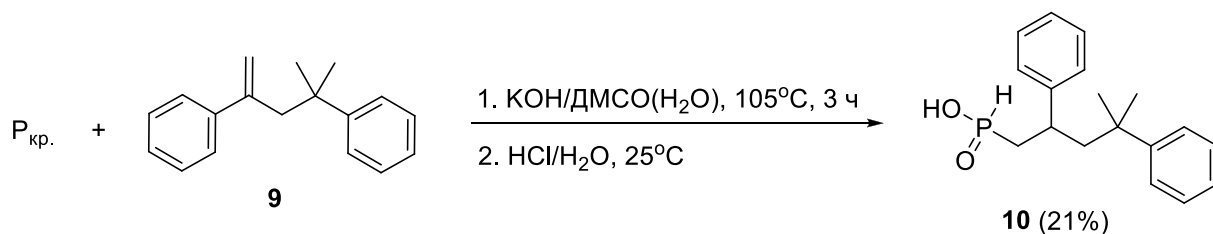


Таким образом, систематическое изучение реакции α -метилстиролов с красным фосфором в присутствии сильных оснований, а также при дополнительном микроволновом содействии позволяет направленно синтезировать ранее труднодоступные или не известные вторичные и третичные фосфины и их производные.

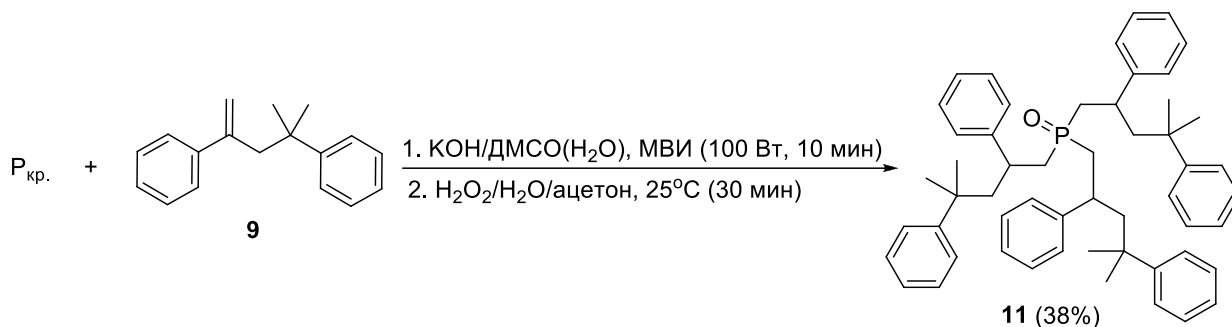
1.2. Фосфорилирование димера- α -метилстирола системой $P_{кр.}/KOH/DMCO(H_2O)$

Димер α -метилстирола **9** реагирует с красным фосфором в суспензии KOH/DMCO при добавлении небольшого количества воды (105°C, 3 ч), давая (после подкисления реакционной смеси) 4-метил-2,4-дифенилпентилфосфиновую кислоту **10** с выходом 21% (схема 7).

Схема 7



В условиях микроволнового содействия (100 Вт, 10 мин) основными продуктами данной реакции становятся трис(4-метил-2,4-дифенилпентил)фосфин и трис(4-метил-2,4-дифенилпентил)фосфиноксид **11**. Последний был получен с выходом 38% после обработки сырого продукта водным пероксидом водорода (схема 8).



Согласно данным РСА (рис. 1) и ЯМР ^{31}P , в спектре которого присутствуют два сигнала ($\delta_{\text{P}} = 44.10$ и 46.62 м.д.), этот фосфиноксид **11** представляет собой смесь *RRR/SSS* и *RRS/SSR* диастереомеров, мольное соотношение которых = 1:3, соответственно.

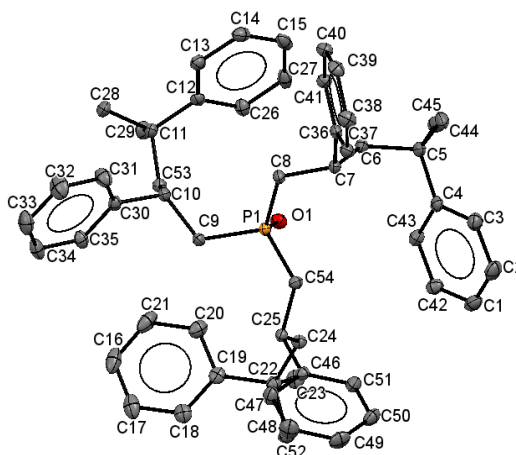
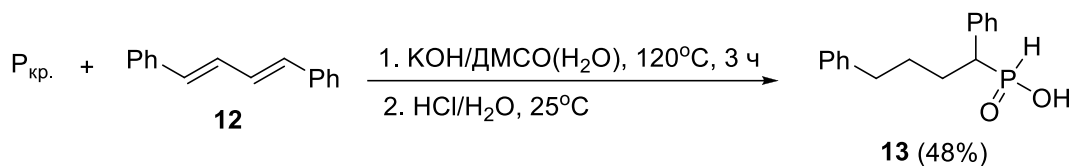


Рисунок 1. Молекулярная структура трис(4-метил-2,4-дифенилпентил)фосфиноксида **11**.

Синтезированный фосфиноксид **11**, содержащий объемные заместители, а также хиральные центры, является новым перспективным лигандом для дизайна специальных металлокомплексных катализаторов.

1.3. Синтез 1,4-дифенилбутилфосфиновой кислоты из красного фосфора и 1,4-дифенилбутадиена-1,3

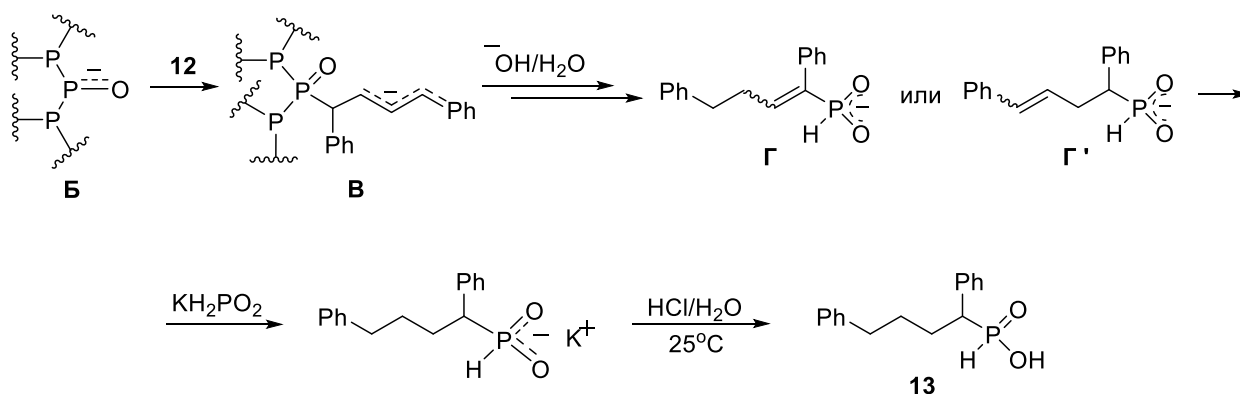
Красный фосфор реагирует с 1,4-дифенилбутадиеном-1,3 **12** в системе $\text{KOH}/\text{ДМСО}(\text{H}_2\text{O})$ при нагревании (120°C , 3 ч), образуя после обработки реакционной смеси водным HCl 1,4-дифенилбутилфосфиновую кислоту **13** с выходом 48% (схема 9).



На первой стадии этого процесса в реакционной смеси были идентифицированы 1,4-дифенилбутилфосфин (данные ЯМР ^{31}P), а также продукты восстановления исходного диена **12**: дифенилбут-1-ен и 1,4-дифенилбутан (ГХ-МС).

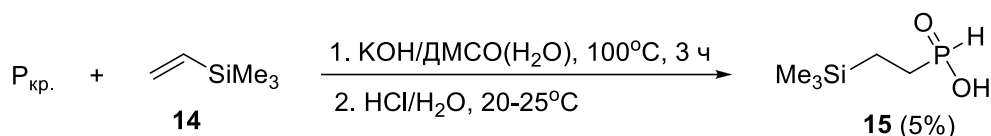
Образование кислоты **13**, вероятно, протекает с участием полифосфинит-анионов (**Б**) (см. схему 4), дальнейшее присоединение которых к диену **12** дает карбанион (**В**). Последующее расщепление оставшихся связей Р-Р в анионе (**В**) гидроксид-анионами HO^- приводит к фосфинит-анионам (**Г**) и/или (**Г'**), восстановление которых гипофосфитом калия (KH_2PO_2) дает 1,4-дифенилбутилфосфинат калия. Свободная кислота **13** образуется после подкисления реакционной смеси водным HCl (схема 10).

Схема 10



1.4. Фосфорилирование винил(триметил)силана системой $\text{P}_{\text{кр.}}/\text{KOH}/\text{DMCO}(\text{H}_2\text{O})$

Впервые показано, что винилсиланы могут быть использованы как электрофилы в реакциях прямого фосфорилирования красным фосфором в присутствии сверхсильных оснований. Так, нагревание (100°C , 3 ч) винил(триметил)силана **14** и красного фосфора в суспензии $\text{KOH}/\text{DMCO}(\text{H}_2\text{O})$ приводит (после подкисления реакционной смеси) к ранее труднодоступной функциональнозамещенной 2-(триметилсилил)этилфосфиновой кислоте **15** (схема 11).

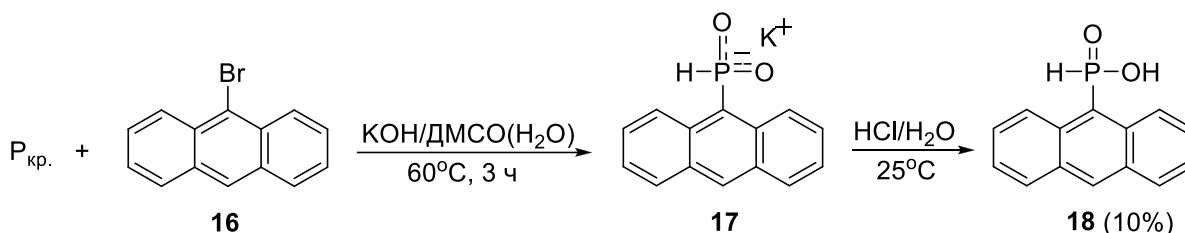


Таким образом, впервые продемонстрирована принципиальная возможность прямого образования связи углерод-фосфор из винилсиланов в системе $\text{P}_{\text{кр.}}/\text{KOH}/\text{DMSO}$.

1.5. Реакция 9-бромантрацена с красным фосфором в суспензии $\text{KOH}/\text{DMSO}(\text{H}_2\text{O})$

Красный фосфор реагирует с 9-бромантраценом **16** в сверхосновной системе $\text{KOH}/\text{DMSO}(\text{H}_2\text{O})$ при 60°C (3 ч), образуя в качестве основного фосфорорганического соединения калиевую соль 9-антраценилфосфиновой кислоты **17** (данные ЯМР ^{31}P), выделенную в виде соответствующей кислоты **18** с выходом 10% после обработки реакционной смеси водным HCl (схема 12).

Схема 12



Образование соединений **17** и **18** можно объяснить следующей схемой. На первой стадии полифосфинит-(Б) анионы, генерируемые из элементарного фосфора под действием сверхоснования (см. схему 4), реагируют с 9-бромантраценом **16**, образуя соль **17**, которая в системе $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ дает кислоту **18**.

2. Прямое фосфорилирование 1-бромнафталина и фуллерена C_{60} фосфинами

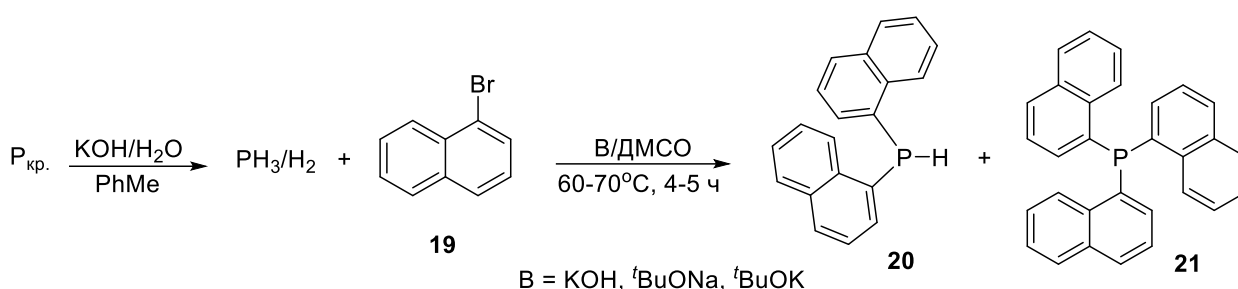
Систематически изучена реакция 1-бромнафталина с фосфином в различных каталитических системах (KOH/DMSO , $t\text{BuOM}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$)/ DMSO , а также фосфорилирование фуллерена C_{60} фосфинами, протекающее с участием радикалов. Фосфин в этих процессах легко генерируется из красного фосфора и водного KOH и используется далее без выделения и специальной очистки. В результате синтезированы органические фосфины с объемными заместителями - перспективные

лиганды для востребованных металлокомплексов и прекурсоры для дизайна люминесцентных материалов.

2.1. Фосфорилирование 1-бромнафталина фосфином в сверхосновных системах

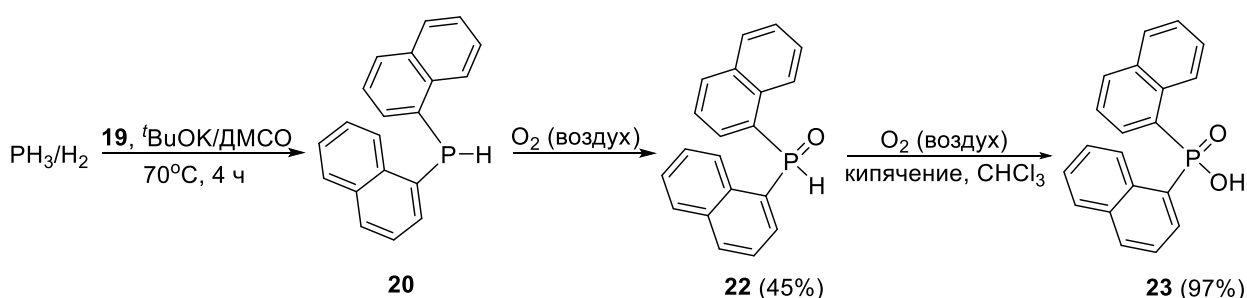
Фосфин реагирует с 1-бромнафталином **19** (60-70°C, 4-5 ч) в присутствии сверхсильного основания (KOH/ДМСО, ^tBuONa/ДМСО, ^tBuOK/ДМСО), образуя ди(1-нафтил)фосфин **20** и три(1-нафтил)фосфин **21**, выход и соотношение которых зависит от условий реакции и природы основания (схема 13).

Схема 13

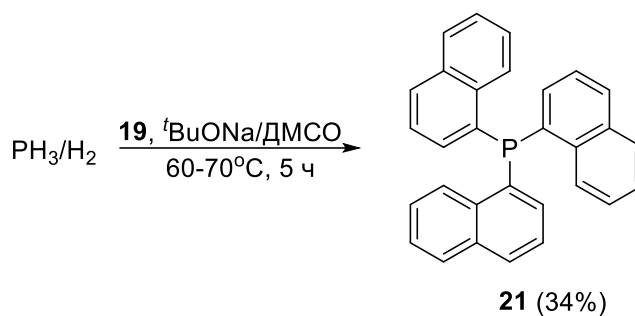


Так, проведение реакции гидрофосфинирования в системе ^tBuOK/ДМСО (70°C, 4 ч) позволяет синтезировать вторичный фосфин **20**, который легко окисляется на воздухе до соответствующего ди(1-нафтил)фосфиноксида **22** (выход 45%) (схема 14). Последний **22** окисляется кислородом воздуха при нагревании (50-70°C, $CHCl_3$) практически с количественным образованием ди(1-нафтил)фосфиновой кислоты **23** (схема 14).

Схема 14

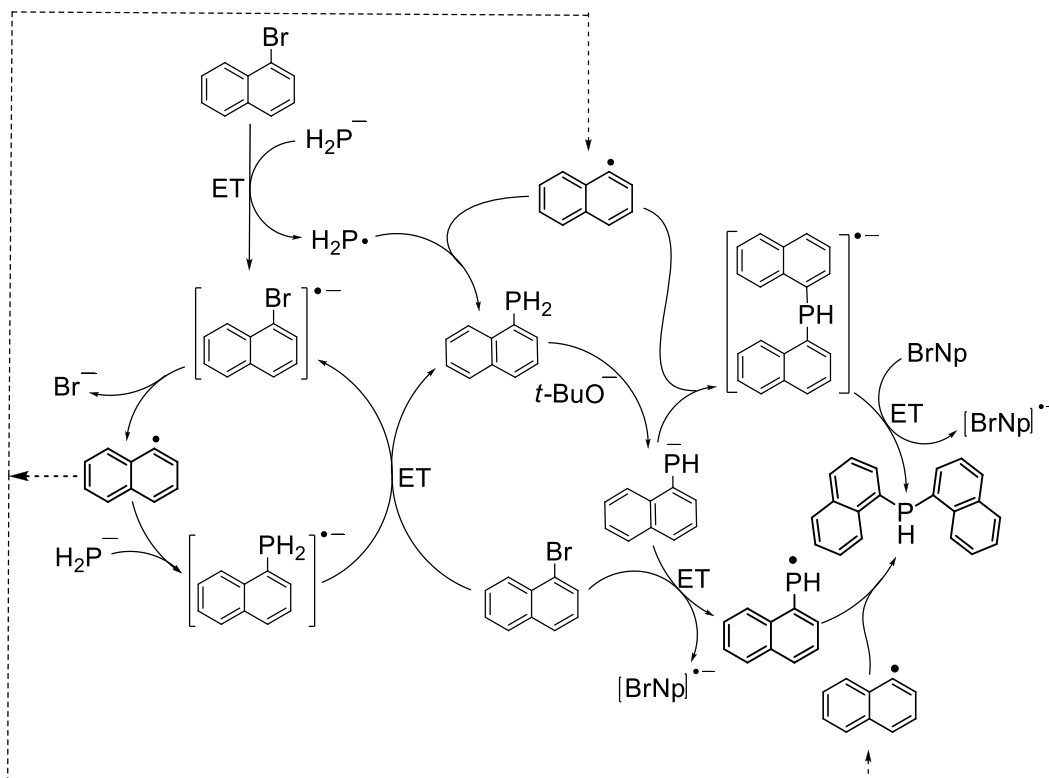


Получить третичный фосфин **21** с выходом 34% удалось, используя сверхоснование ^tBuONa/ДМСО (60-70°C, 5 ч) и дополнительное введение 1-бромнафталина в реакционную смесь после прекращения подачи тока фосфина (схема 15).



Данные, полученные при мониторинге (методами ЭПР и УФ спектроскопии) фосфинирования 1-бромнафталина фосфином позволяют предположить, что эта реакция протекает через $S_{RN}1$ -механизм радикально-нуклеофильного замещения (схема 16). Предложенная схема представляет собой цепной процесс, включающий образование анионов, радикалов и анион-радикалов. Стадия инициирования, вероятно, включает перенос электрона (ET) с фосфид-аниона (P^-H_2) на молекулу 1-бромнафталина, давая анион-радикал $[\text{BrNp}]^{\bullet-}$. Последний фрагментирует на нафтильный радикал $[\text{Np}]^\bullet$ и иона брома (Br^-). Далее радикал $[\text{Np}]^\bullet$ способен связываться с H_2P^- анионом, образуя анион-радикал $[\text{NpPH}_2]^{\bullet-}$, который отдает электрон следующей молекуле 1-бромнафталина, превращаясь в нейтральную молекулу 1-нафтилфосфина. Повторение данного цикла позволяет объяснить образование в изучаемой реакции вторичного фосфина **20** (схема 16), а также третичного фосфина **21**.

Схема 16



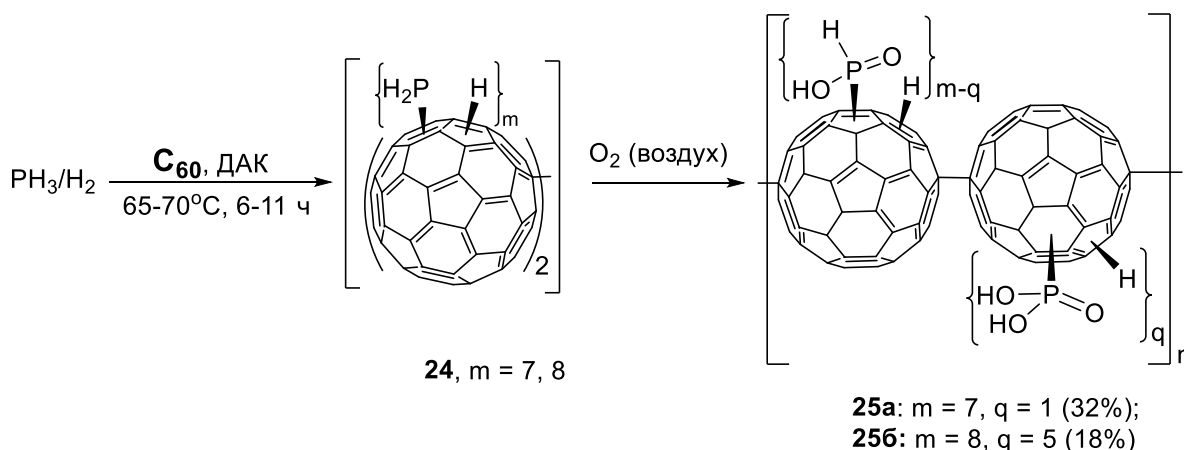
2.2. Реакция фуллера C₆₀ с фосфинами

Поскольку известно, что фуллерены в присутствии гидроксидов щелочных металлов претерпевают гидратацию (в результате образуются фуллеролы), мы изучили реакцию фуллера C₆₀ с фосфином и вторичными фосфинами в условиях радикального инициирования, а также без использования катализатора.

2.2.1. Присоединение RН₃ к C₆₀ (первый пример)

В присутствии радикального инициатора (25 мас% ДАК, 65-70°C, 6-11 ч, ксилолы) фуллерен C₆₀ реагирует с фосфином (генерируется вместе с водородом из красного фосфора и водного КОН и используется далее без выделения и специальной очистки), образуя на первой стадии олигоаддукты типа (H₂P)_mC₆₀H_m **24**, H₂P-группы в которых при обработке на воздухе легко окисляются; в результате были получены с выходом 18-32% олигофуллерены **25а,б**, содержащие группы фосфиновых и фосфоновых кислот (данные ИК, ЭПР, ЯМР спектроскопии и рентгеноспектрального энергодисперсионного микроанализа). Соотношение функциональных групп фосфиновых и фосфоновых кислот зависит в первую очередь от времени реакции и составляет ~ 7:1 (для олигофуллера **25а**, время пропускания фосфина 6 ч) и 1.5:1 (для олигофуллера **25б**, время реакции 11 ч) (схема 17).

Схема 17



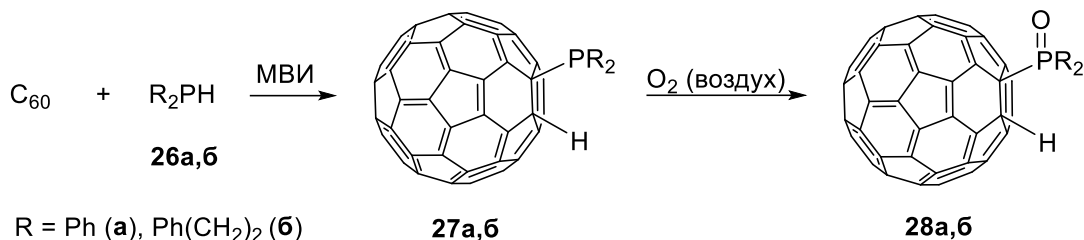
Синтезированные функциональные олигофуллерены с фармакофорными фосфиновыми и фосфоновыми группами - перспективные прекурсоры лекарственных средств, а также интермедиаты для дизайна веществ и материалов специального назначения.

2.2.2. Реакция вторичных фосфинов с C₆₀ в некаталитических условиях

Вторичные фосфины **26а,б** реагируют с фуллереном (C₆₀) в некаталитических условиях при микроволновом облучении (Anton Paar

реактор, 200-270°C, 1-2 ч) в среде замещенных нафталинов (1-хлорнафталин, 1-метилнафталин, 1-метоксинафталин) или без растворителя, образуя третичные фосфины **27a,б**, которые легко окисляются до соответствующих фосфиноксидов **28a,б** (их выход достигает 88%) кислородом воздуха (схема 18).

Схема 18



В аналогичных условиях, но без МВИ, выход целевых аддуктов резко снижается.

Таким образом, впервые показана возможность некаталитического образования связи углерод-фосфор на основе атом-экономного присоединения вторичных фосфинов к фуллеренам.

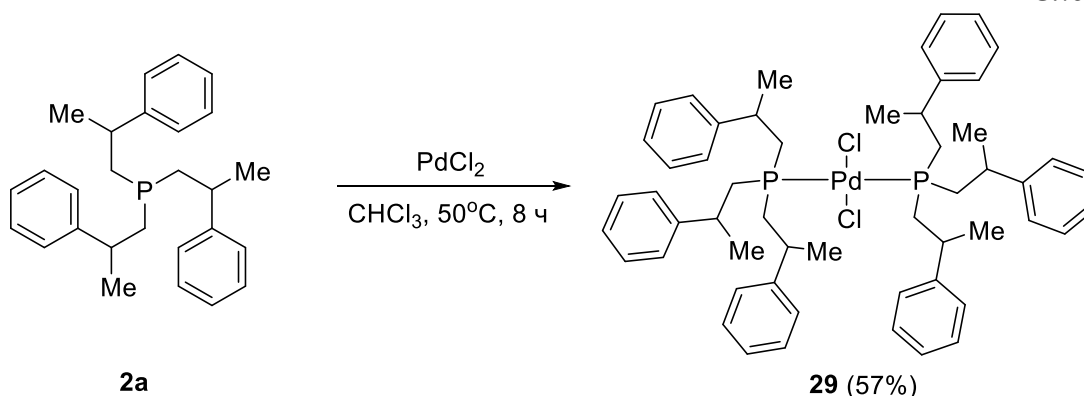
3. Синтез новых металлокомплексов

На основе доступных теперь трис(2-фенилпропил)фосфина **2a** и три(1-нафтил)фосфина **21** были синтезированы палладиевые комплексы, каталитическая активность которых исследована в реакции Соногаширы. Впервые синтезирован также Cu(I) комплекс с три(1-нафтил)фосфином **21**, обладающий люминесцентными свойствами.

3.1. Синтез палладиевого комплекса с трис(2-фенилпропил)фосфином и его каталитическая активность в реакции Соногаширы

Комплексообразование трис(2-фенилпропил)фосфина **2a** с хлоридом палладия протекает в хлороформе при 50°C за 8 ч и приводит к транс-комплексу **29** с выходом 57% (схема 19).

Схема 19



Данные РСА комплекса **29** свидетельствуют, что атом палладия координирован двумя атомами хлора и двумя атомами фосфора в *транс*-конфигурации. Координационным полиэдром атома палладия является слегка искаженный плоский квадрат (рис. 2).

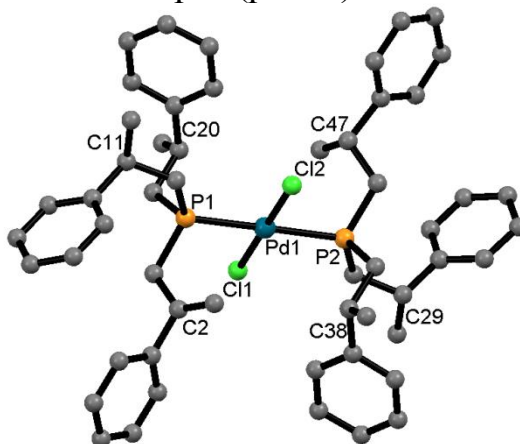
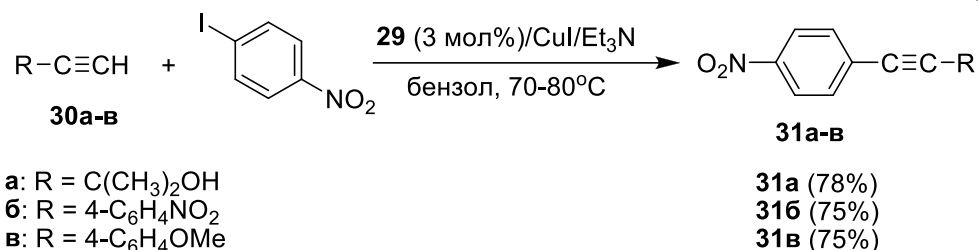


Рисунок 2. Молекулярная структура комплекса **29**

На примере реакции кросс-сочетания ацетиленов **30а-в** с 1-иод-4-нитро-бензолом (70-80°C, 3 мол% комплекса **29**, 6 мол% CuI, система триэтиламин/бензол), приводящей к интернальным ацетиленам **31а-в** с выходом 75-78% (схема 20), показано,* что каталитическая активность палладиевого комплекса **29** сравнима с активностью в этом процессе классического катализатора – Pd(PPh₃)₂Cl₂.

Схема 20



3.2. Синтез палладиевых комплексов на основе три(1-нафтил)фосфина

Три(1-нафтил)фосфин **21** (Np₃P) легко реагирует с димерными палладиевыми прекурсорами **32**, **33** в мольном соотношении 2:1 (ацетон, 20-40°C, 30 мин) образуя мооядерные палладоциклы **34** и **35** с выходами 97 и 67%, соответственно (схема 21), структура которых подтверждена данными РСА (рис. 3, 4).

* Совместно с профессором С.Ф. Василевским (Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН).

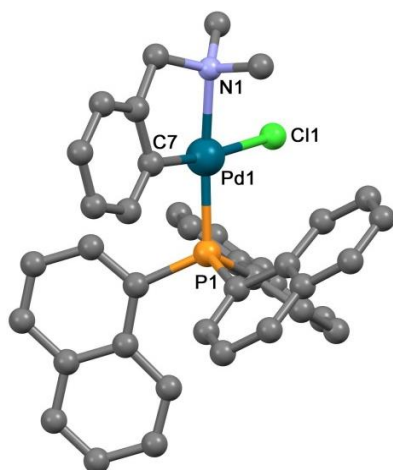
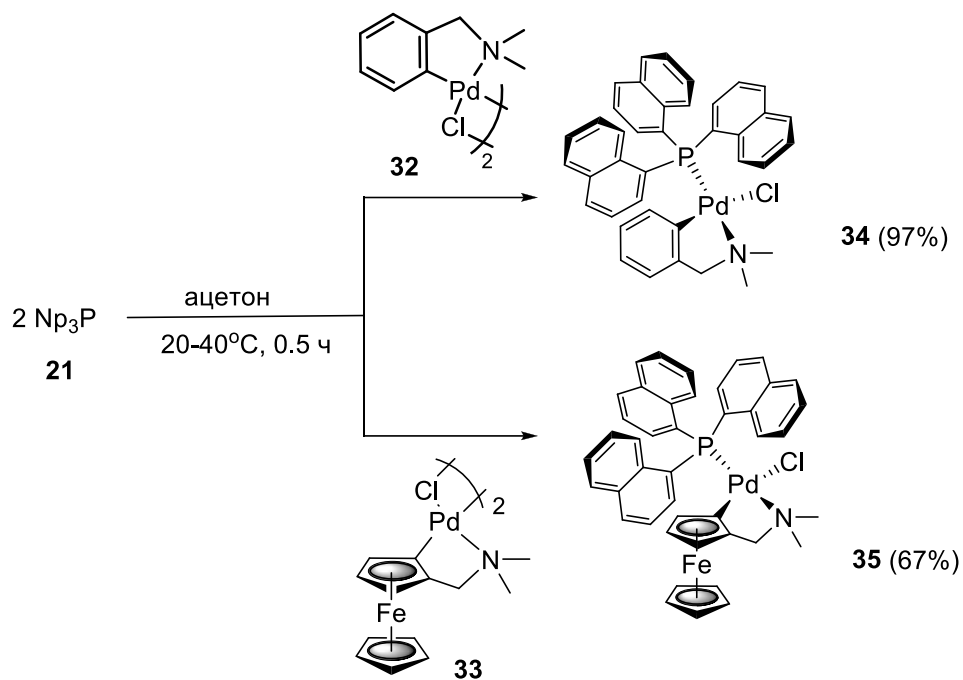


Рисунок 3. Молекулярная структура комплекса **34**

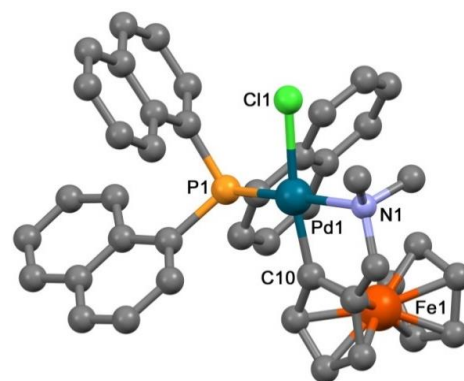
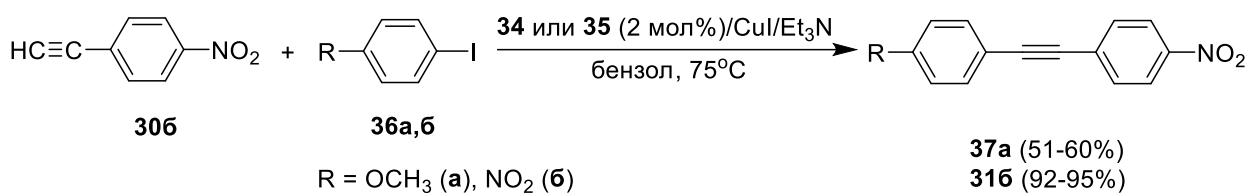


Рисунок 4. Молекулярная структура комплекса **35**

Каталитическая активность синтезированных палладациклических комплексов **34** и **35** изучена* на примере кросс-сочетания 1-этинил-4-нитробензола **30б** с йодаренами **36а,б** (75°C , 2 мол% комплекса **34** или **35**, CuI , Et_3N /бензол). В результате получены интернальные ацетилены **37а** и **31б** с выходом 51 и 95% (для комплекса **34**), 60 и 92% (для комплекса **35**) (Схема 22).

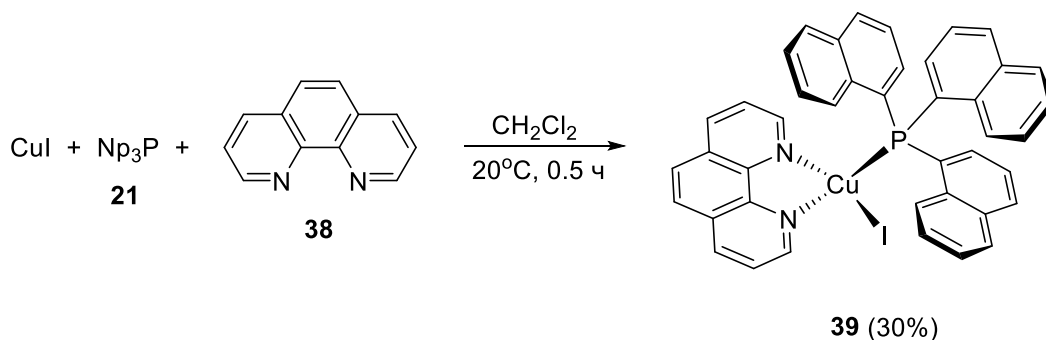
* Совместно с профессором С.Ф. Василевским (Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН).



Таким образом, полученные комплексы **34** и **35** оказались активными в реакции Соногаширы.

3.3. Синтез люминесцентного Cu(I) комплекса на основе три(1-нафтил)фосфина

CuI реагирует с Nr_3P и 1,10-фенантролином **38** (их мольное соотношение 1:1:1) при комнатной температуре (0.5 ч) в дихлорметане, образуя комплекс $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{Nr}_3\text{P})\text{I}]$ **39** с выходом 30% (схема 23).



Структура полученного комплекса подтверждена данными РСА (рис. 5). Атом Cu(I) является четырехкоординированным и его геометрию можно описать как искаженный тетраэдр.

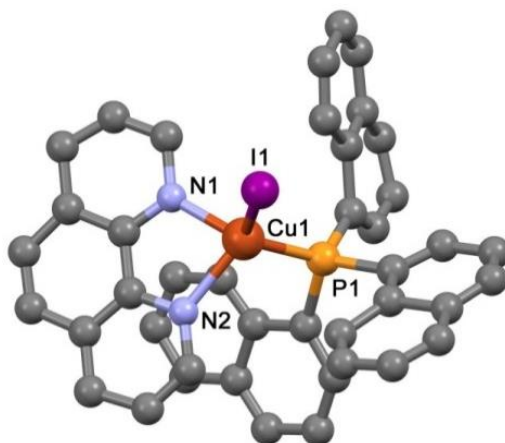


Рисунок 5. Молекулярна структура соединения **39**

Синтезированный комплекс **39** в твердом состоянии люминесцирует в красной области с максимумом излучения при 650 нм.*

Таким образом, на основе элементарного фосфора и доступных органических субстратов (замещенные стирола, галогениды конденсированных аренов, фуллерен C₆₀) синтезированы органические фосфины и их производные с объемными радикалами – перспективные лиганды для востребованных металлокомплексов, интермедиаты для дизайна люминесцентных материалов и строительные блоки для элементоорганического синтеза.

Выводы

1. Систематически развиты прямые реакции элементарного фосфора или генерируемого из него фосфина с слабоэлектрофильными реагентами (ароматические алкены, винилсиланы, галогениды конденсированных аренов) в сверхосновных системах типа гидроксид или алкоксид щелочного металла/ДМСО. В результате разработаны препаративные “бесхлорные” методы синтеза ранее не известных или труднодоступных органических фосфинов, фосфиноксидов и фосфиновых кислот с объемными заместителями.

2. Получена фундаментальная и практически важная информация о фосфорилировании замещенных стиролов и винилтриметилсилана триадой Р_{кр.}/КОН/ДМСО.

- Красный фосфор реагирует с α-метил- и 4-хлор-α-метилстиролами в системе КОН/ДМСО при нагревании (110-130°C), образуя соответствующие третичные фосфиноксиды и Н-фосфиновые кислоты. В условиях дополнительной микроволновой активации реагентов основными продуктами фосфорилирования являются вторичные и третичные фосфины.

- Реализована прямая реакция красного фосфора с димером α-метилстирола, протекающая в системе КОН/ДМСО и позволяющая получать с хорошими выходами либо 4-метил-2,4-дифенилпентилфосфиновую кислоту (нагревание реагентов при 105°C), либо трис(4-метил-2,4-дифенилпентил)фосфиноксид (в условиях микроволнового облучения).

- Оказалось, что фосфорилирование 1,4-дифенилбутадиена-1,3 триадой Р_{кр.}/КОН/ДМСО приводит к образованию 1,4-дифенилбутилфосфиновой кислоты (выход 48%), т.е. в данном случае не только формируется связь С-Р, но наблюдается также восстановление С=С-группы.

- На примере винилтриметилсилана впервые продемонстрирована принципиальная возможность прямого фосфорилирования винилсиланов элементарным фосфором в сверхосновных условиях. Реакция протекает в

* Данные получены к.х.н. М. И. Рахмановой (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН).

системе КОН/ДМСО, давая 2-(триметилсилил)этилфосфиновую кислоту с невысоким выходом.

3. Реализована реакция красного фосфора с 9-бромантраценом в суспензии КОН/ДМСО, приводящая к образованию 9-антраценилфосфиновой кислоты – перспективному объемному лиганду для получения металлокомплексов специального назначения, прекурсоры лекарственных средств и интермедиату для дизайна люминесцентных материалов.

4. Фосфин, генерируемый вместе с водородом из красного фосфора и водного КОН, реагирует с 1-бромнафталином в сверхосновной системе трет-бутилат щелочного металла/ДМСО, образуя в зависимости от условий реакции ди- или три(1-нафтил)фосфины с объемными радикалами.

5. На примере фуллерена (C_{60}) показана принципиальная возможность прямого фосфинирования фуллеренов фосфинами в некаталитических условиях или в присутствии радикальных инициаторов.

- Фуллерен (C_{60}) реагирует с фосфином в условиях радикального инициирования, образуя в присутствии кислорода воздуха функциональные олигофуллерены, содержащие группы фосфиновых и фосфоновых кислот.

- Вторичные фосфины присоединяются к фуллерену (C_{60}) в некаталитических условиях или при микроволновом облучении, образуя с высоким выходом диорганил($C_{60}H$)фосфины.

6. Синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы трис(2-фенилпропил)фосфина и три(1-нафтил)фосфина с палладием (II), три(1-нафтил)фосфина с Cu(I). Палладиевые комплексы показали хорошую каталитическую активность в реакции Соногаширы, а комплекс с Cu(I) в твердом состоянии люминесцирует в красной области ($\lambda = 650$ нм).

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Артемьев, А. В. Первый пример прямого фосфорилирования винилсиланов элементарным фосфором в сверхосновной среде / А. В. Артемьев, Н. К. Гусарова, А. О. Корочева, **Е. А. Матвеева**, Б. А. Трофимов // ЖОХ. – 2015. – Т. 85. – Вып. 10. – С. 1745-1747.
2. Artem'ev, A. V. Reaction of elemental phosphorus with α -methylstyrenes: one-pot synthesis of secondary and tertiary phosphines, prospective bulky ligands for Pd(II) catalysts / A. V. Artem'ev, S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, N. A. Belogorlova, B. G. Sukhov, A. O. Sutyrina, **E. A. Matveeva**, S. F. Vasilevsky, A. I. Govdi, Y. V. Gatilov, A. I. Albanov, B. A. Trofimov // Tetrahedron. – 2016. – Vol. 72. – P. 443-450.
3. Куимов, В. А. Реакция 9-бромантрацена с красным фосфором в системе КОН-ДМСО / В. А. Куимов, **Е. А. Матвеева**, А. А. Тележкин, С. Ф. Малышева, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов // ЖОрХ. – 2016. – Т. 52. – С. 1064-1066.
4. Куимов, В. А. Прямое фосфорилирование C_{60} фосфином / В. А. Куимов, **Е. А. Матвеева**, С. Ф. Малышева, Д. О. Самульцев, Н. К. Гусарова, С. С. Хуцишвили, Т. И. Вакульская, Б. А. Трофимов // ДАН. – 2016. – Т. 471. – № 2. – С. 170-173.
5. Artem'ev, A. V. Unexpected formation of 1,4-diphenylbutylphosphinic acid from 1,4-diphenyl-1,3-butadiene and elemental phosphorus via the Trofimov-Gusarova reaction / A. V. Artem'ev, A. O. Sutyrina, **E. A. Matveeva**, A. I. Albanov, L. V. Klyba // Mendelev Commun. – 2017. – Vol. 27. – P. 137-138.
6. Kuimov, V. A. Microwave assistance catalyst-free addition of secondary phosphines to fullerene C_{60} / V. A. Kuimov, **E. A. Matveeva**, S. F. Malysheva, D. O. Samultsev, L. V. Klyba, Y. A. Dem'yanov, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov // Mendelev Commun. – 2017. – Vol. 27. – P. 198-200.
7. Kuimov, V. A. Reaction of 1-bromonaphthalene with PH_3 in the t-BuOK/DMSO system: PCl_3 -free synthesis of di(1-naphthyl)phosphine and its oxide / V. A. Kuimov, **E. A. Matveeva**, S. S. Khutsishvili, T. I. Vakul'skaya, L. M. Sinegovskaya, S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov // Tetrahedron. – 2017. – Vol. 73. – P. 4723-4729.
8. Artem'ev, A. V. A new access to tri(1-naphthyl)phosphine and its catalytically active palladacycles and luminescent Cu(I) complex / A. V. Artem'ev, V. A. Kuimov, **E. A. Matveeva**, I. Yu. Bagryanskaya, A. I. Govdi, S. F. Vasilevsky, M. I. Rakhmanova, D. O. Samultsev, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov // Inorg. Chem. Commun. – 2017. – 86. – P. 94-97.
9. Артемьев, А. В. Однореакторный микроволновый синтез вторичного и третичного фосфинов из элементарного фосфора и α -метилстирола / А. В. Артемьев, С. Ф. Малышева, **Е. А. Матвеева**, Н. А. Белогорлова, А. О. Сутырина // Спб.: Изд-во ВВМ. – 2016. С. 48-49.
10. Артемьев, А. В. Прямое фосфорилирование 2,4-дифенил-4-метил-1-пентена элементарным фосфором: синтез фосфорорганических соединений с

объемными заместителями. Тезисы докладов кластера конференций по органической химии "ОргХим-2016" / А. В. Артемьев, А. О. Сутырина, **Е. А. Матвеева** // Спб.: Изд-во ВВМ. – 2016. С. 47-48.

11. **Матвеева, Е. А.** Некаталитическое гидрофосфинирование фуллерена C_{60} . Материалы школы-конференции молодых ученых с международным участием "V Научные чтения, посвященные памяти академика А. Е. Фаворского" / **Е. А. Матвеева**, Я. В. Демьянов, В. А. Куимов. – Иркутск. – 2017. – С. 84.

12. **Матвеева, Е. А.** Синтез ди- и три(1-нафтил)фосфинов из 1-бромнафталина и красного фосфора в условиях реакции Трофимова-Гусаровой. Международный юбилейный конгресс, посвященный 60-летию Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН «Фаворский—2017» / **Е. А. Матвеева**, В. А. Куимов, С. Ф. Малышева. – Иркутск. – 2017. – С. 168.

Основные результаты получены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.