

Матвеева
Елена Александровна

**РЕАКЦИИ АЛКЕНОВ И АРИЛГАЛОГЕНИДОВ С КРАСНЫМ
ФОСФОРом ИЛИ ФОСФИНОМ: СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ
ФОСФИНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ**

Шифр направления подготовки 04.06.01
Направленность, профиль (*02.00.08 Химия элементоорганических соединений*)

АННОТАЦИЯ

Иркутск – 2017
Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского
Сибирского отделения РАН

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время органические фосфины, фосфиноксиды и фосфиновые кислоты широко и направленно используются в качестве экстрагентов редкоземельных и трансурановых элементов, антипиренов, флотореагентов, строительных блоков для органического синтеза, прекурсоров и стабилизирующих растворителей для получения полупроводниковых наноматериалов. Но главным, конечно, остается их применение как лигандов для создания металлокомплексов, имеющих широкий спектр различных приложений – начиная от катализа и заканчивая биологически активными препаратами. Вместе с тем классические методы синтеза этих ключевых фосфорорганических соединений малопригодны для органического синтеза, так как основаны на использовании агрессивных и токсичных галогенидов фосфора и металлоорганических реагентов. Поэтому создание простых, технологичных и экологически более безопасных синтетических подходов становится все более актуальной задачей.

Среди активно развиваемых сейчас (в последние 10-15 лет) бесхлорных методов формирования связи углерод-фосфор непосредственно из элементного фосфора следует отметить исследования, проводимые в научной школе академика О.Г. Синяшина (Россия). Этими учеными разработаны эффективные методы электрохимической и электрокаталитической активации белого фосфора, что позволило в мягких условиях использовать этот фосфорилирующий реагент в синтезе фосфорорганических соединений. Так же хорошо известны работы итальянских химиков, проводимые под руководством профессора М. Перуззини (Италия), в области активации и функционализации белого фосфора в присутствии комплексов переходных металлов. В Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН под руководством академика Б.А. Трофимова и профессора Н.К. Гусаровой реализован и активно разрабатывается оригинальный и эффективный метод активации элементного фосфора под действием сверхосновных каталитических систем типа гидроксид щелочного металла/полярный негидроксильный растворитель (ДМСО, ГМФТА) или в условиях межфазного катализа, который позволил формировать связь углерод-фосфор в экологически приемлемых условиях (данный метод сейчас все чаще цитируется как реакция Трофимова-Гусаровой).

Исследования проводились в соответствии с планом НИР ИрИХ СО РАН по теме: "Направленный синтез на базе ацетиленов и его производных новых универсальных строительных блоков, биологически активных соединений, мономеров, макромолекул и гибридных наноконструкций 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 – Развитие прямых реакций элементного фосфора и генерируемого из него фосфина с новыми электрофилами в сверхосновных

системах: направленный синтез неизвестных или ранее труднодоступных органических фосфинов, фосфиноксидов и фосфиновых кислот. Для достижения поставленной цели предполагалось решить следующие задачи:

- Реализовать реакции прямого фосфорилирования алкенов (винил(триметил)силана, 1,4-дифенилбутадиена-1,3) и арилалкенов (α -метилстирола, 4-хлор- α -метилстирола, 4-дифенил-4-метил-1-пентена) красным фосфором в сверхосновной системе КОН/ДМСО;

- исследовать реакции галогенаренов (9-бромантрацена, 1-хлорнафталина и 1-бромнафталина) с красным фосфором или фосфином в присутствии сверхоснования;

- На основе элементарного фосфора разработать метод синтеза новых функциональных фосфорсодержащих фуллеренов.

Научная новизна и практическая значимость работы.

Дальнейшее развитие получила реакция Трофимова-Гусаровой. В результате расширен ряд электрофилов, вступающих в реакцию с элементарным фосфором в сверхосновной системе. Впервые в эту реакцию были введены элементозамещенный алкен (винилтриметилсилан), диен (1,4-дифенилбута-1,3-диен), димер α -метилстирола (4-дифенил-4-метил-1-пентен) и 9-бромантрацен.

Усовершенствована реакция красного фосфора с α -метилстиролом и 4-хлор- α -метилстирола. В результате разработан эффективный метод синтеза вторичных и третичных фосфинов.

На основе полученных трис(2-фенилпропил)фосфина синтезирован новый комплекс с палладием (II). Исследована каталитическая активность палладокомплекса в реакции Соногашира.

Впервые реализована реакция фосфина (PH_3) с фуллереном (C_{60}), в результате чего синтезированы функциональные олигофуллерены.

Предложен удобный и атом-экономный метод синтеза диаргил(C_{60}H)фосфинов в некаталитических условиях на основе реакции вторичных фосфинов с фуллереном C_{60} .

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 элементарного анализа.

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

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

По материалам диссертационной работы опубликованы 6 статей и 3 тезиса докладов.

Объём и структура работы. Работа изложена на 153 страницах текста. Первая глава (обзор литературы) посвящена рассмотрению известных методов фосфорилирования алкенов, алкинов и органилгалогенидов 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 (166 ссылок).

В заключении были сделаны следующие **выводы**:

1. Разработаны оригинальные реакции элементарного фосфора с алкенами (винил(триметил)силан, 1,4-дифенилбутадиена-1,3, α -метилстирол, 4-хлор- α -метилстирол, 4-дифенил-4-метил-1-пентен) и галогенареном (9-бромантрацен) протекающие в сверхосновных системах.

2. На основе прямого фосфорилирования α -метилстиролов системой красный фосфор/КОН/ДМСО в условиях микроволнового облучения разработан простой однореакторный синтез вторичных и третичных фосфинов. На основе полученного трис(2-фенилпропил)фосфина синтезирован новый комплекс с палладием (II), который показал хорошую каталитическую активность в реакции Соногашира.

3. Реализована реакция фосфорилирования димера α -метилстирола красным фосфором в сверхосновной системе КОН/ДМСО, в результате чего получены 4-метил-2,4-дифенилпентилфосфиновая кислота (нагревание реагентов при 105°C в течение 3 ч) и трис(4-метил-2,4-дифенилпентил)фосфиноксид (микроволновое облучение, 15 мин) с хорошими выходами.

4. На примере винилтриметилсилана впервые продемонстрирована принципиальная возможность прямого фосфорилирования элементарозамещенных алкенов элементарным фосфором в сверхосновных условиях.

5. Впервые реализовано фосфорилирование диенов (на примере 1,4-дифенилбута-1,3-диена) триадой P/КОН/ДМСО, в результате чего получена 1,4-дифенилбутилфосфиновая кислота.

6. Реализована реакция фосфорилирования 9-бромантрацена красным фосфором в присутствии сильных оснований, протекающая с образованием 9-антраценилфосфиновой кислоты.

7. Разработан метод синтеза новых функциональных фосфорсодержащих фуллеренов. На примере фуллерена (C₆₀) показана принципиальная возможность прямого фосфинирования фуллеренов фосфином (PH₃), в результате чего синтезированы функциональные олигофуллерены с фосфиновыми и фосфоновыми группами. Показано, что вторичные фосфины, а именно дифенилфосфин и бис(2-(фенилэтил)фосфин) реагируют с фуллереном C₆₀ в некаталитических условиях, при микроволновом облучении в течение 1-2 часов, с образованием третичных фосфинов.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. 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. Sutyryna, 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.

2. Артемьев А.В. Однореакторный микроволновый синтез вторичного и третичного фосфинов из элементного 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.

3. Артемьев А.В. Прямое фосфорилирование 2,4-дифенил-4-метил-1-пентена элементным 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.

4. Артемьев А.В. Первый пример прямого фосфорилирования винилсиланов элементным фосфором в сверхосновной среде / А.В. Артемьев, Н.К.Гусарова, А.О. Корочева, Б.А. Трофимов // *ЖОХ*. - 2015. - Т. 85. - Вып. 10. - С. 1745 – 1747.

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. Sutyryna, E.A. Matveeva, A.I. Albanov, L.V. Klyba // *Mendeleev Commun.* - 2017. - Vol. 27. - P. 137-138.

6. 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.

7. Куимов В.А. Прямое фосфорилирование C₆₀ 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.

8. Kuimov V.A. Microwave assistance catalyst-free addition of secondary phosphines to fullerene C₆₀ / 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 // *Mendeleev Commun.* – 2017. – Vol. 27. – P. 198-200.

9. Матвеева Е.А. Некаталитическое гидрофосфинирование фуллерена C₆₀. 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.

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