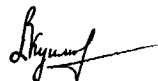


На правах рукописи

КУИМОВ
Владимир Анатольевич

**РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ АКТИВАЦИИ ЭЛЕМЕНТНОГО
ФОСФОРА: СИНТЕЗ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Специальность 02.00.08 – химия элементоорганических соединений



АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иркутск - 2006

Работа выполнена в Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского
Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель доктор химических наук
Мальшева Светлана Филипповна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Корчевин Николай Алексеевич

кандидат химических наук
Розенцвейг Игорь Борисович

Ведущая организация Иркутский государственный университет

Защита состоится 27 июня 2006 года в 9 часов на заседании диссертационного совета Д 003.052.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук при Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского СО РАН по адресу: 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН (ИрИХ СО РАН)

Автореферат разослан 26 мая 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета д.х.н.



Тимохина Л В

9006A
14323

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одним из стратегических направлений развития науки и техники на современном этапе является разработка экологически безопасных и ресурсосберегающих химических процессов и технологий. Эти требования относятся и к химии фосфорорганических соединений (ФОС), активно используемых как уникальные лиганды для получения металлокомплексных катализаторов, материалы для микроэлектроники, когерентной и нелинейной оптики, антипирены, экстрагенты редкоземельных и трансурановых элементов, флотореагенты, эмульгаторы, биологически активные препараты для медицины и сельского хозяйства. Недавно ФОС, в первую очередь, третичные фосфины и фосфиноксиды, стали эффективно применяться для дизайна уникальных полупроводниковых наноматериалов.

В то же время, существующая технология синтеза ФОС не отвечает современным требованиям, поскольку основана на прямом окислении белого фосфора хлором, за которым следует фосфорилирование органических субстратов хлоридами фосфора. Связанные с этим выделения хлора и хлористого водорода в атмосферу вызывают серьезные экологические проблемы и обуславливают основные экономические затраты производства целевых продуктов. Поэтому актуальной задачей химии ФОС является создание простых, технологичных и экологически безопасных методов их синтеза. Перспективно в качестве альтернативного фосфорилирующего реагента использовать доступный и дешевый элементный фосфор и разрабатывать на его основе малоотходные ("зеленые") процессы фосфорилирования органических соединений и получать практически важные фосфорорганические соединения.

В последние годы появилась концептуально новая информация об успешном использовании для синтеза ФОС так называемого активированного красного фосфора, получаемого радиационной полимеризацией белого фосфора или действием рентгеновского облучения на обычный красный фосфор.

Настоящая работа посвящена развитию этих исследований и выполнялась в рамках проекта СО РАН № 8 "Прямые реакции ацетилена, его замещенных, производных, а также других электрофилов с элементарным фосфором и РН-кислотами в присутствии сверхосновных и металлокомплексных катализаторов, дизайн полидентных хиральных лигандов, фоторецепторов, люминофоров, нелинейно-оптических материалов, экстрагентов, флотореагентов, антипиренов". Отдельные разделы работы выполнялись при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 05-03-32859), Президиума СО РАН (междисциплинарный интеграционный проект СО РАН № 153), Лаврентьевского конкурса молодежных проектов СО РАН (грант № 48), а также при государственной поддержке ведущих научных школ (грант № НШ-2241.2003.3).

Цель работы. Разработка эффективных методов активации элементного фосфора, исследование сравнительной реакционной способности белого, обычного технического красного и активированного красного фосфора по отношению к электрофильным реагентам, синтез важных классов фосфорорганических соединений, в первую очередь, функционализированных фосфинов и фосфиноксидов, а также изучение их свойств.

Научная новизна и практическая значимость работы. Исследованы закономерности прямых реакций элементного фосфора (белого, обычного красного и активированного красного фосфора) с электрофилами (органигалогениды, стирол, 2-винилнафталин), протекающие в гетерогенных высокоосновных средах типа водный

раствор гидроксида щелочного металла органический растворитель – катализатор межфазного переноса или гидроксид щелочного металла – полярный негидроксильный растворитель (ДМСО) Показано, что активированный красный фосфор, полученный из белого фосфора при воздействии на него ионизирующего излучения, по своей реакционной способности значительно превосходит обычный технический фосфор и в некоторых случаях не уступает белому фосфору В результате были получены ранее неизвестные или труднодоступные фосфиноксиды с пропенильными, бензильными, 4-винилбензильными, этилфенильными и алкилнафтильными фрагментами – эффективные экстрагенты и флотореагенты металлов, антипирены, перспективные лиганды для дизайна катализаторов нового поколения и материалы для оптоэлектроники и информационных технологий

На примере взаимодействия обычного технического красного фосфора с органигалогенидами и стиролом в присутствии сильных оснований показано, что использование микроволнового облучения (облучатель - бытовая микроволновая печь марки LG Electronics Ins. MS-192A) приводит не только к увеличению скорости фосфорилирования электрофилов, но позволяет также повышать выход целевых соединений и в некоторых случаях влиять на направленность их образования

Получены новые данные о закономерностях образования С-Р связи с участием двойной связи и вторичных фосфинов, синтезируемых на основе элементного фосфора Так, гидрофосфинирование *N*-винилпирролов, винилсульфидов и винилселенидов в условиях радикального инициирования (ДАК, 65-70°C или УФ-облучение) протекает региоспецифично и практически количественно с образованием соответствующих функционализированных третичных фосфинов “антимарковниковского” строения

Среди синтезированных третичных фосфиноксидов выявлены вещества, обладающие свойствами сцинтилляторов, эффективных флотореагентов металлов, антипиренов, придающих негорючесть полимерным материалам

Апробация работы и публикации. Результаты работы были представлены на 13-ой Международной конференции по химии соединений фосфора “Петербургские встречи-2002 Химия и применение фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений” (Санкт-Петербург, 2002), на 3-ей Международной научной конференции “Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах” (Томск, 2002), на Научно-теоретической конференции молодых ученых (Иркутск, 2002), на 20-ом Интернациональном симпозиуме по органической химии серы (Аризона, США, 2002), на XV Международной научно-технической конференции “Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии” (Уфа, 2002), на XIII Российской студенческой научной конференции, посвященной 90-летию со дня рождения профессора А. А. Тагер “Проблемы теоретической и экспериментальной химии” (Екатеринбург, 2003), на Научно-теоретической конференции молодых ученых, посвященной 85-летию ИГУ (Иркутск, 2003), на IV Всероссийском симпозиуме по органической химии “Органическая химия – упадок или возрождение?” (Москва-Углич, 2003), на III и IV конференциях молодых ученых СО РАН, посвященных академику М. А. Лаврентьеву (Новосибирск, 2003 и 2004), на VII Молодежной научной школе-конференции по органической химии (Екатеринбург, 2004), на IX Международной школе-семинаре по люминесценции и лазерной физике ЛЛФ-2004 (Иркутск, 2004), на III Всероссийской конференции “Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий” (Томск, 2004), на международном совещании “Современные проблемы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья

Плаксинские чтения – 2005” (Санкт-Петербург, 2005) и на VIII Молодежной научной школе-конференции по органической химии (Казань, 2005)

По материалам диссертации опубликованы 15 статей и тезисы 13 докладов

Объем и структура работы. Работа изложена на 165 страницах машинописного текста. Первая глава (литературный обзор) посвящена анализу известных данных о методах генерирования фосфорцентрированных нуклеофилов из элементного фосфора и об использовании этой методологии в синтезе фосфорорганических соединений, вторая глава - изложение и обсуждение результатов собственных исследований; необходимые экспериментальные подробности приведены в третьей главе. Завершается рукопись выводами и списком литературы (280 ссылок).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Активированный красный фосфор: особенности строения

В настоящей работе для синтеза фосфорорганических соединений, кроме белого и обычного красного фосфора, были использованы три образца активированного красного фосфора ($^1P_n^*$, $^2P_n^*$ и $^3P_n^*$), полученные радиационной полимеризацией белого фосфора в Российском химико-технологическом университете им. Д. И. Менделеева. Образцы красного фосфора $^1P_n^*$ и $^2P_n^*$ с содержанием фосфора 85 и 70%, соответственно, были синтезированы при комнатной температуре действием на насыщенные растворы белого фосфора в бензоле ионизирующего излучения ^{60}Co с мощностью поглощенной дозы 0.78 (синтез $^1P_n^*$) и 1.17 Гр/с (получение $^2P_n^*$). Красный фосфор ($^3P_n^*$), содержащий 85% фосфора и 3.1% серы, был получен облучением (^{60}Co , мощность поглощенной дозы 0.55 Гр/с) при комнатной температуре насыщенного раствора белого фосфора в бензоле в присутствии элементной серы. Кроме того, полученные образцы ($^1P_n^*$, $^2P_n^*$ и $^3P_n^*$) содержали углерод (~1.7-2.0%) и кислород. В ИК спектрах этих образцов, наряду с полосой при 500 cm^{-1} (ν , P-P), присутствуют следующие полосы поглощения: 720 (ν , P-C), 1021 (ν , P-O-C), 1380 (ν , P=O) и 1460 cm^{-1} (ν , P-OH), что свидетельствует о химическом связывании фрагментов растворителя (бензола) с образующимся фосфорным полимером. Во всех исследованных образцах, наряду с полимерным красным фосфором, присутствуют, вероятно, фрагменты со строением, близким к белому фосфору, о чем свидетельствует наличие в спектрах ЯМР ^{31}P (δ) не только уширенного сигнала при 50 м. д., но и сигнала при -450 м. д. Показано также, что в образце $^3P_n^*$ сера входит в полимерную матрицу активированного красного фосфора.

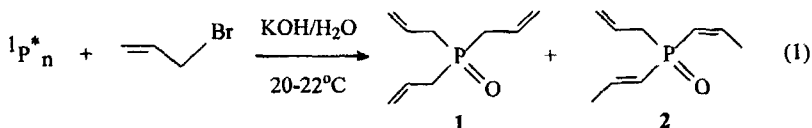
Таким образом, использованные в настоящей диссертации образцы активированного красного фосфора содержат реакционноспособные центры (биографические дефекты), образующиеся в результате локального нарушения связей P-P в макромолекуле красного фосфора и образования новых связей P-R (R - фрагмент бензола) в условиях радиационной полимеризации белого фосфора в бензоле.

2. Реакции элементного фосфора с органигалогенидами в присутствии сильных оснований

2.1 Фосфорилирование аллилгалогенидов

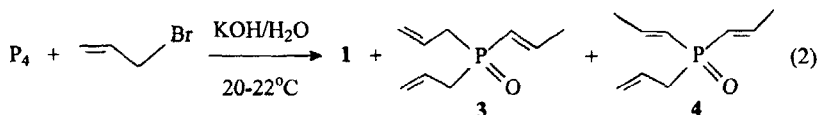
Оказалось, что активированный красный фосфор ($^1P_n^*$) реагирует с аллилбромидом при комнатной температуре в системе 60%-ный волный раствор КОН –

диоксан, образуя трис(пропен-2-ил)фосфиноксид (1) (кинетический продукт), а также продукт его прогортонной изомеризации - пропен-2-ил(*E*-пропен-1-ил)(*Z*-пропен-1-ил)фосфиноксид (2). Суммарный выход фосфиноксидов 1 и 2 - 39% при их мольном соотношении 3:1, соответственно.

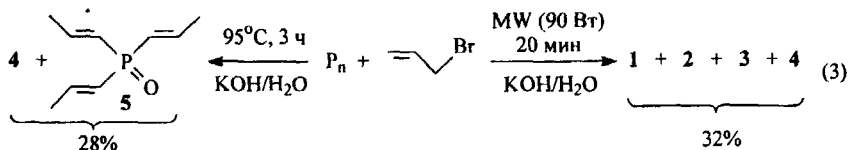


В аналогичных условиях реакционная способность обычного красного фосфора (P_n) намного ниже: выход фосфиноксида 1 - менее 2%.

С белым фосфором (P_4) реакция (1) протекает более эффективно, но менее селективно, давая фосфиноксид 1, бис(пропен-2-ил)(*E*-пропен-1-ил)фосфиноксид (3) и бис(*E*-пропен-1-ил)(пропен-2-ил)фосфиноксид (4) с суммарным выходом 96% (при их мольном соотношении 1:0.5:0.1, соответственно).



Получена новая информация об успешном использовании микроволнового воздействия (MW) для активации обычного красного фосфора при фосфорилировании электрофилов. Так, 20-минутное микроволновое облучение (мощность 90 Вт) красного фосфора и аллилбромид в системе 60%-ный водный раствор KOH - диоксан приводит к гетичным фосфиноксидам 1-4 с суммарным выходом 32% при их мольном соотношении 2.5:2:1.8:1, соответственно, тогда как без микроволнового содействия эта реакция требует более длительного времени (3 ч, 95°C). В последнем случае, однако, образуются только два фосфиноксида: 4 и трис(*E*-пропен-1-ил)фосфиноксид (5) с суммарным выходом 28% (их мольное соотношение 1:1), т. е. без микроволнового облучения фосфорилирование протекает более селективно.



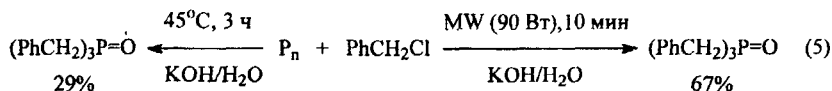
Аллилхлорид в условиях реакций (1-3) по своей реакционной способности значительно уступает аллилбромиду

2.2 Реакция активированного красного фосфора с бензилхлоридом в условиях межфазного катализа

Активированный красный фосфор ($^1P_n^*$ и $^3P_n^*$) реагирует с бензилхлоридом в системе KOH - H_2O - диоксан - катализатор межфазного переноса [хлорид

$$\begin{aligned}
 & {}^1\text{P}^*_n \text{ (или } {}^3\text{P}^*_n) + \text{PhCH}_2\text{Cl} \xrightarrow[45^\circ\text{C}]{\text{KOH/H}_2\text{O}} (\text{PhCH}_2)_2\text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array} + (\text{PhCH}_2)_3\text{P}=\text{O} + \\
 & + \left[\text{PhCH}_2\text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{(OK)}_2 \end{array} + (\text{PhCH}_2)_2\text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OK} \end{array} \right] \xrightarrow{\text{HCl}} \text{PhCH}_2\text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{(OH)}_2 \end{array} + (\text{PhCH}_2)_2\text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}
 \end{aligned}
 \quad (4)$$

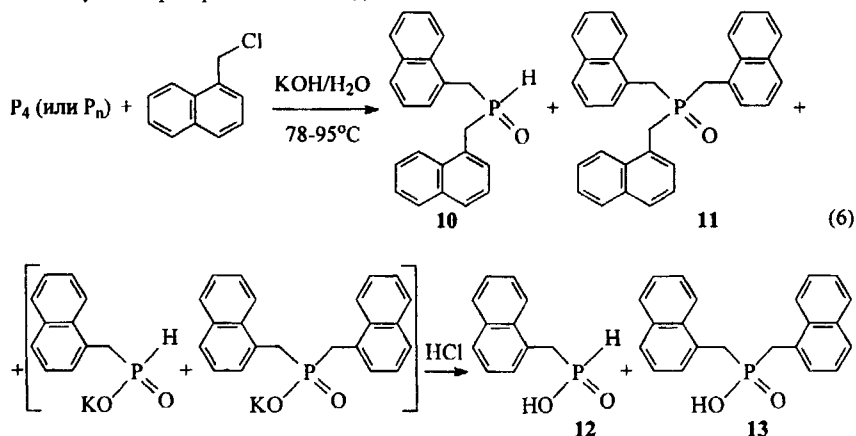
Микроволновая обработка реагентов (использовалась мощность печи 360 и 600 Вт) позволяет значительно повысить эффективность реакции обычного красного фосфора с бензилхлоридом в системе $\text{CON} - \text{H}_2\text{O} - \text{диоксан} - \text{ХБТЭА}$ и снизить время фосфорилирования до 5 и 2,5 мин, соответственно. Основным продуктом реакции в этих условиях является трибензилфосфиноксид (7) (выход 56-59%), при этом суммарный выход соединений 6, 8 и 9 составил 15-23%. Использование в этой реакции микроволнового облучения меньшей мощности (90 Вт, 10 мин) приводит к селективному образованию трибензилфосфиноксида с препаративным выходом 67%.



Впервые осуществлена и изучена реакция 1-хлорметилнафталина с белым, обычным красным и активированным красным фосфором ($1P_n$ и $3P_n$) в условиях межфазного катализа

7

содержание в смеси составляет 60%), тогда как использование красного фосфора приводит к преимущественному образованию третичного фосфиноксида 11, который был получен с препаративным выходом 69%.

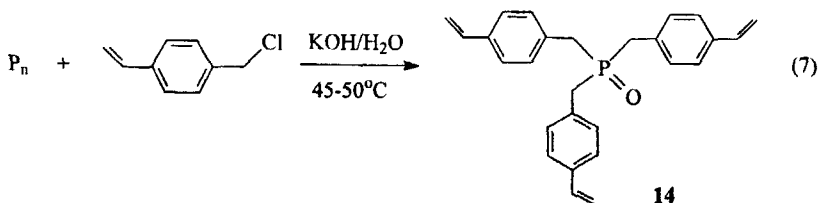


В то же время при комнатной температуре красный фосфор практически не реагирует с 1-хлорметилнафталином, тогда как реакционная способность белого фосфора, а также обоих образцов активированного красного фосфора ($^1P_n^*$ и $^3P_n^*$) в этих условиях, во-первых, намного выше (суммарный выход продуктов составил, соответственно, 41, 46 и 34%), а во-вторых, сравнима между собой, причем, среди смеси образующихся соединений 10-13 основным продуктом является 1-нафтилметилфосфиновая кислота 12

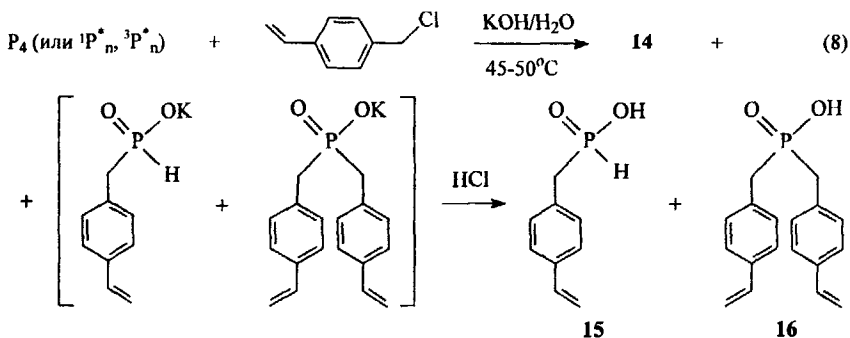
Фосфорилирование 1-хлорметилнафталина обычным красным фосфором в условиях реакции (6) с одновременным микроволновым облучением реагентов мощностью 90 Вт привело к снижению времени реакции до 10 мин и позволило получить соединения 11-13 с выходом 67, 6 и 15%, соответственно.

2.4 Синтез трис(4-винилбензил)фосфиноксида из элементарного фосфора и 4-винилбензилхлорида

Впервые реализовано прямое фосфорилирование обычным красным фосфором 4-винилбензилхлорида - бифункционального электрофила, содержащего активные бензилхлоридный и стирольный фрагменты. Реакция протекает в системе $KOH - H_2O$ - диоксан - ХБТЭА при 45-50°C хемоселективно, давая с хорошим выходом (55%) трис(4-винилбензил)фосфиноксид (14) - перспективный полифункциональный строительный блок для тонкого органического синтеза, сшивающий агент для получения, например, негорючих полимерных материалов, полидентный лиганд для дизайна катализаторов нового поколения.



В аналогичных условиях реакция 4-винилбензилхлорида с белым и двумя модификациями активированного красного фосфора ($^1P_n^*$ и $^3P_n^*$) протекает менее селективно, давая, наряду с основным продуктом - третичным фосфиноксидом 14 (его выход 41, 44 и 54%, соответственно), (4-винилбензил)фосфиновую (15) и бис(4-винилбензил)фосфиновую (16) кислоты (выделены после обработки реакционной смеси соляной кислотой). Суммарный выход кислот 15 и 16 в случае белого фосфора составил 11%, а при использовании активированных $^1P_n^*$ и $^3P_n^*$ - 8 и 12%, соответственно.

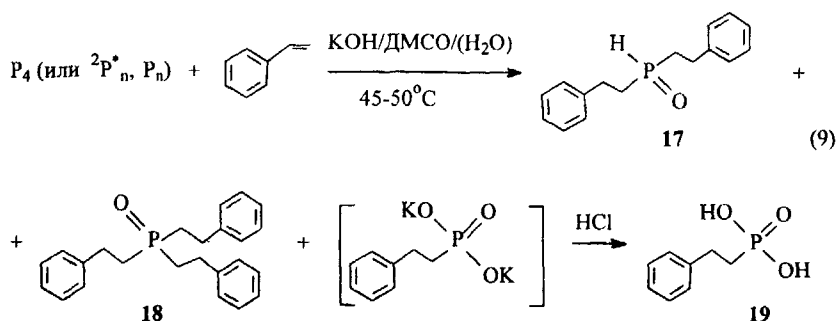


3. Фосфорилирование арилалкенов элементарным фосфором

Фосфорилирование слабоэлектрофильных арилалкенов (стирола и 2-винилнафталина) элементарным фосфором протекает в сверхосновной системе КОН ДМСО и подтверждает общую стратегию успешного использования биографического дефектообразования и микроволнового облучения для активации обычного красного фосфора в синтезе фосфорорганических соединений

3.1 Реакция активированного красного фосфора со стиролом

Белый, активированный красный ($^2P_n^*$) и обычный красный фосфор реагирует со стиролом в системе КОН – ДМСО в присутствии небольших количеств воды при температуре 45-50°C, образуя бис(2-фенилэтил)фосфиноксид (17), трис(2-фенилэтил)фосфиноксид (18) и 2-фенилэтилфосоновую кислоту (19) (выделена после обработки реакционной смеси соляной кислотой) с суммарным выходом 83, 42 и 30%, соответственно.

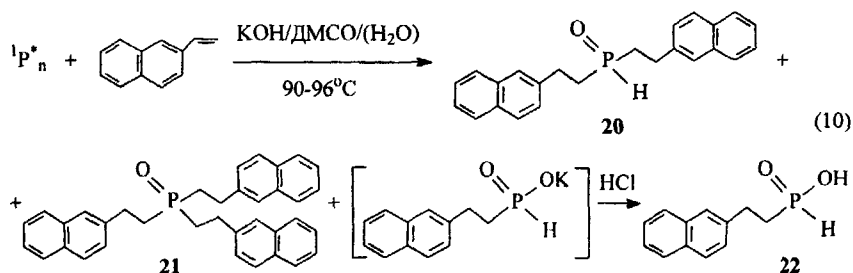


Следует отметить, что в случае обычного красного фосфора основным продуктом реакции (9) является третичный фосфиноксид **18** (выход 18%), тогда как при использовании активных модификаций элементного фосфора фосфорилирование в большей степени останавливается на стадиях образования вторичного фосфиноксида **17**, выход которого 32% (из P_4) и 17% (из ${}^2\text{P}_n^*$).

Совместное воздействие на реагенты сверхоснования (KOH – ДМСО) и микроволнового излучения (600 Вт, 4 мин) в условиях фосфорилирования стирола обычным красным фосфором позволило повысить эффективность и селективность данного процесса и разработать препаративный метод синтеза третичного фосфиноксида **18** с выходом 80%.

3.2 Фосфорилирование 2-винилнафталина активированным красным фосфором в системе KOH – ДМСО

Фосфорилирование 2-винилнафталина активированным красным фосфором показало, что по своей реакционной способности он превосходит не только обычный красный, но также и белый фосфор, уступая, однако, им в селективности образования конечных продуктов. Так, ${}^1\text{P}_n^*$ взаимодействует с 2-винилнафталином в системе KOH – ДМСО при температуре 90–96°C (7 ч, аргон), образуя бис[2-(2-нафтил)этил]фосфиноксид (**20**), трис[2-(2-нафтил)этил]фосфиноксид (**21**) и 2-(2-нафтил)этилфосфиновую кислоту (**22**) с суммарным выходом 76% при их соотношении 1:1 4:1.



В этих условиях основным продуктом реакции 2-винилнафталина с белым и обычным красным фосфором является третичный фосфиноксид **21**, его выход 58 и 44%, соответственно

Таким образом, на примере фосфорилирования органилгалогенидов, стирола и 2-винилнафталина показана возможность успешного использования в синтезе фосфор-органических соединений активированного красного фосфора (получен из белого фосфора в условиях радиолиза), который по реакционной способности сравним с белым фосфором, а в отношении безопасности превосходит последний, поскольку, как и обычный технический красный фосфор, воспламеняется на воздухе только при температуре выше 250°C и значительно менее токсичен, чем белый фосфор.

4. Свойства органических фосфинов и фосфиноксидов, получаемых на основе элементарного фосфора

4.1 Гидрофосфинирование *N*-винилпирролов вторичными фосфинами первым пример

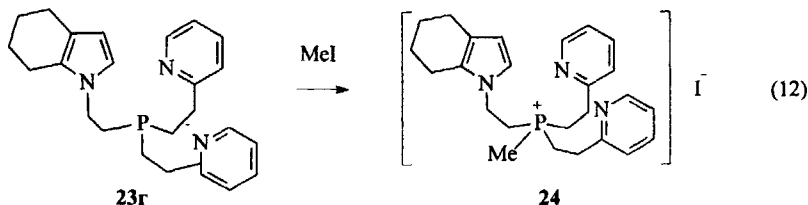
Мы нашли, что в условиях радикального иницирования (ДАК, 65-70°C или УФ-облучение) вторичные фосфины присоединяются к *N*-винилпирролам региоспецифично, образуя с высоким выходом (88-92%) диорганил-2-(1-пирролил)этилфосфины (**23а-г**) - реакционноспособные строительные блоки для органического синтеза, перспективные *P,N*-лиганды для дизайна металлокомплексных катализаторов, полупродукты для создания биологически активных препаратов, ионных жидкостей, люминофоров.



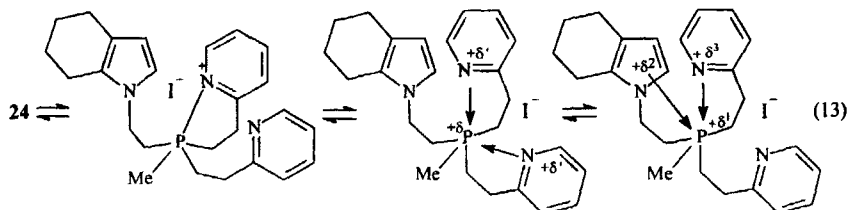
$R^1 = \text{Bu}$, $R^2-R^3 = (\text{CH}_2)_4$ (**23а**); $R^1 = \text{Ph}(\text{CH}_2)_2$, $R^2 = \text{Pr}$, $R^3 = \text{Et}$ (**23б**);

$R^1 = \text{Ph}(\text{CH}_2)_2$, $R^2, R^3 = (\text{CH}_2)_4$ (**23в**); $R^1 = 2\text{-Py}(\text{CH}_2)_2$, $R^2-R^3 = (\text{CH}_2)_4$ (**23г**).

Оказалось, что полифункциональный фосфин **23г** реагирует с метилиодидом региоспецифично только по атому фосфора (даже при трехкратном мольном избытке MeI) и образует иодид фосфония **24** с выходом 93%.



Наблюдаемая в этом случае дезактивация пиридинового ядра в молекуле соли фосфония **24**, возможно, происходит благодаря частичному переносу положительного заряда с атома фосфора на пиридиновый и пиррольный циклы.



4.2. Радикальное присоединение вторичных фосфинов к алкилвинилсульфидам и алкилвинилселенидам

Винилсульфиды и винилселениды в присутствии ДАК (65-70°C) или при УФ-облучении реагируют с вторичными фосфинами региоселективно, образуя практически с количественным выходом функциональные диорганил(2-алкилхалькогенил)этилфосфины (**25a-з**) – перспективные полидентные лиганды и комплексообразователи



$R^1 = \text{Bu}$, $R^2 = \text{Pr}$, $X = \text{S}$ (**25a**); $R^1 = \text{Ph}(\text{CH}_2)_2$, $R^2 = \text{Me}$, $X = \text{S}$ (**25б**);

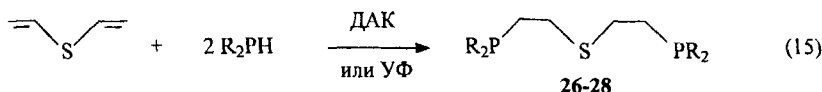
$R^1 = \text{Ph}(\text{CH}_2)_2$, $R^2 = \text{Et}$, $X = \text{S}$ (**25в**); $R^1 = \text{Ph}(\text{CH}_2)_2$, $R^2 = \text{Pr}$, $X = \text{S}$ (**25г**);

$R^1 = \text{Ph}(\text{CH}_2)_2$, $R^2 = \text{Bu}$, $X = \text{S}$ (**25д**); $R^1 = \text{Ph}(\text{CH}_2)_2$, $R^2 = \text{Am}$, $X = \text{Se}$ (**25е**);

$R^1 = \text{Ph}(\text{CH}_2)_2$, $R^2 = \text{C}_6\text{H}_{13}$, $X = \text{Se}$ (**25ж**); $R^1 = 4\text{-Py}(\text{CH}_2)_2$, $R^2 = \text{C}_6\text{H}_{13}$, $X = \text{Se}$ (**25з**)

4.3. Исчерпывающее гидрофосфинирование дивинилсульфида вторичными фосфинами

Дивинилсульфид взаимодействует с двумя молекулами вторичных фосфинов в условиях радикального инициирования, образуя региоселективно диаддукты **26-28** (выход до 98%).



$R = \text{Bu}$ (**26**), $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2$ (**27**), $2\text{-Py}(\text{CH}_2)_2$ (**28**).

На примере бис(2-фенилэтил)фосфина показано, что использование эквивалентных количеств исходных реагентов не приводит к существенному изменению направления изучаемой реакции, т.е. основным продуктом и в этом случае является диаддукт 27.

Таким образом, исчерпывающее гидрофосфинирование дивинилсульфида вторичными фосфинами является удобным подходом к синтезу новых полифункциональных третичных дифосфинов.

4 4 Новые люминесцентные и нелинейно-оптические материалы

4 4.1 Трис(1-нафтилметил)- и трис(2-нафтилэтил)фосфиноксиды – новые фосфорорганические сцинтилляторы

Найдено, что трис(1-нафтилметил)фосфиноксид (11) и трис(2-нафтилэтил)фосфиноксид (21) при возбуждении в области длинноволновой полосы поглощения ($\nu = 33000-23800 \text{ см}^{-1}$) нафталинового цикла характеризуются заметной флуоресценцией в диапазоне $\nu = 33000-23800 \text{ см}^{-1}$. Полоса флуоресценции имеет четко выраженную колебательную структуру (29420, 27780, 26460 и 26250 см^{-1}), смещенную в низкочастотную область относительно полосы флуоресценции образца нафталина (30860, 29760, 28760 и 27670 см^{-1}). Структура полос фосфиноксидов 11 и 21 соответствует полосе флуоресценции нафталина.

Таким образом, комбинирование в структуре молекул тринафтилалкилфосфиноксидов 11 и 21 люминесцирующих заместителей и фосфиноксидной группировки, специфически комплексующей редкоземельные элементы, является принципиально новым подходом к созданию жидких и твердых сцинтилляторов с заданными характеристиками, в частности, для решения такой фундаментальной проблемы, как детектирование нейтрино.

4 4 2 Новые фосфорорганические нелинейно-оптические среды

В Иркутском филиале Института лазерной физики СО РАН показано, что кристаллы трибензилфосфиноксидов (7), трис(4-винилбензил)фосфиноксидов (14) и трис(2-фенилэтил)фосфиноксидов (18) генерируют вторую гармонику излучения неодимового лазера, которая осуществлялась на алюмо-иттриевом гранате с длиной волны 1064 нм. По-видимому, внутримолекулярный перенос заряда в этих третичных фосфиноксидов происходит за счет взаимодействия электронодонорных органических радикалов с электроноакцепторной фосфиноксидной группой.

Таким образом, найден новый класс нелинейно-оптических сред – третичные фосфиноксиды, содержащие арилалкильные радикалы.

4 5 Третичные фосфиноксиды - реагенты-интенсификаторы при обогащении сульфидных медно-никелевых руд

В Институте химии и химической технологии СО РАН была изучена смесь трис(пропенил)фосфиноксидов 2-5 в качестве реагентов-интенсификаторов в процессе флотации сульфидных медно-никелевых руд. Оказалось, что введение этих фосфиноксидов совместно с бутиловым аэрофлотом на стадии медной флотации позволяет повысить извлечение меди в медный концентрат более чем на 8%, не меняя

содержание меди в нем. При этом существенно (до 50%) сокращается расход бутилового аэрофлота.

4.6 Третичные фосфиноксиды - эффективные антипирены поливинилхлоридных пластизолов

В ходе изучения в Восточно-Сибирском институте МВД России третичных фосфиноксидов 2-5 и 7 в качестве замедлителей горения поливинилхлоридных пластизолов было показано, что эти фосфиноксиды ингибируют процессы термоокислительной деструкции поливинилхлоридных пластизолов, снижая при этом скорость элиминирования хлористого водорода и низкомолекулярных углеводородов из поливинилхлорида.

Замедление горения пластизолов поливинилхлорида обусловлено формированием на поверхности горящего материала изолирующего слоя, представляющего собой блоки сополимера, включающие полиеновые структуры дегидрохлорированного поливинилхлорида и полифосфорных кислот.

ВЫВОДЫ

1. На примере фосфорилирования органигалогенидов и арилалкенов различными модификациями элементного фосфора в присутствии сильных оснований получены новые данные о роли дефектообразования в процессах активации красного фосфора.

2. Реакции органигалогенидов с белым, обычным красным и активированным красным фосфором (получен радиационной полимеризацией белого фосфора) протекают в системе $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{органический растворитель} - \text{катализатор межфазного переноса}$ (или без него) и приводят, в основном, к соответствующим вторичным и третичным фосфиноксидам, а также к моно- и дифосфиновым кислотам, выход и соотношение которых зависит как от условий реакции, так и от природы используемых реагентов.

- С аллилбромидом активированный красный фосфор реагирует при комнатной температуре в системе 60%-ный водный раствор $\text{KOH} - \text{диоксан}$, образуя трис(пропен-2-ил)- и пропен-2-ил(*E*-пропен-1-ил)(*Z*-пропен-1-ил)фосфиноксиды с суммарным выходом 39%. С белым фосфором эта реакция протекает более эффективно, но менее селективно, давая трис(пропен-2-ил)-, бис(пропен-2-ил)(*E*-пропен-1-ил)- и бис(*E*-пропен-1-ил)(пропен-2-ил)фосфиноксиды (суммарный выход 96%). Обычный красный фосфор в аналогичных условиях практически не реагирует с аллилбромидом.

- Фосфорилирование бензилхлорида белым и активированным красным фосфором в условиях межфазного катализа ($\text{KOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{диоксан} - \text{хлорид бензилтриэтиламмония}$) при температуре 45°C приводит к дибензил- и трибензилфосфиноксидам, а также к бензилфосфоновой и дибензилфосфиновой кислотам, суммарный выход которых 99 и 62%, соответственно. С обычным красным фосфором эта реакция протекает селективно, но менее эффективно, давая трибензилфосфиноксид с выходом 29%.

- На основе фосфорилирования 1-хлорметилнафталина обычным красным фосфором в системе $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{диоксан} - \text{хлорид бензилтриэтиламмония}$ при температуре 78-95°C разработан эффективный метод синтеза ранее не известного

трис(1-нафтилметил)фосфиноксида. С белым фосфором эта реакция протекает с преимущественным образованием соответствующего вторичного фосфиноксида.

- 4-Винилбензилхлорид - бифункциональный электрофил, содержащий активные бензилхлоридный и стирольный фрагменты, реагирует с обычным красным фосфором в системе $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{диоксан} - \text{хлорид бензилтриэтиламмония}$ при 45-50°C хемоселективно, образуя с хорошим выходом трис(4-винилбензил)фосфиноксид. С белым и активированным красным фосфором в этой реакции, кроме третичного фосфиноксида, образуются (4-винилбензил)- и бис(4-винилбензил)фосфиновые кислоты.

3. Фосфорилирование арилалкенов (стирол, 2-винилнафталин) активированным красным и обычным красным фосфором протекает в сверхосновной системе $\text{KOH} - \text{ДМСО}$ с образованием в качестве основных продуктов соответствующих третичных фосфиноксидов. В сравнимых условиях с обычным красным фосфором эти реакции протекают менее эффективно.

4. На примере взаимодействия обычного технического красного фосфора с органилгалогенидами и стиролом в присутствии сильных оснований показано, что использование микроволнового облучения приводит не только к увеличению скорости фосфорилирования электрофилов, но позволяет также повышать выход целевых соединений и в некоторых случаях влиять на направленность их образования.

5. Получены новые данные о закономерностях образования C-P связи с участием двойной связи и вторичных фосфинов, синтезируемых на основе элементарного фосфора.

- В условиях радикального инициирования (ДАК, УФ) вторичные фосфины присоединяются к *N*-винилпирролам региоспецифично, образуя с высоким выходом диорганил-2-(1-пирролил)этилфосфины - перспективные *P,N*-лиганды для дизайна металлокомплексных катализаторов.

- На основе реакций вторичных фосфинов с алкилвинилсульфидами и алкилвинилселенидами, протекающих в присутствии ДАК или под действием УФ-облучения, разработан эффективный атом-экономный метод синтеза функциональных диорганил(2-алкилхалькогенил)этилфосфинов.

- Гидрофосфинирование дивинилсульфида вторичными фосфинами в условиях радикального инициирования приводит к региоспецифичному и практически количественному образованию соответствующих диалдуков "антимарковниковского" строения - перспективных полидентных лигандов и комплексообразователей.

6. Среди синтезированных третичных фосфиноксидов выявлены вещества, обладающие свойствами люминесцентных и нелинейно-оптических материалов, а также эффективные флореагенты металлов и антипирены, придающие негорючесть полимерным материалам.

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Trofimov B. A., Gusarova N. K., Malysheva S. F., Ivanova N. I., Sukhov B. G., Belogorlova N. A., Kuimov V. A. Hydrophosphination of Vinyl Sulfides and Vinyl Selenides: First Examples // Synthesis. - 2002. - № 15 - P. 2207-2210.
2. Malysheva S. F., Sukhov B. G., Gusarova N. K., Shaikhudinova S. I., Kazantseva T. I., Belogorlova N. A., Kuimov V. A., Trofimov B. A. Phosphorylation of allyl halides with white phosphorus // Phosphorus, Sulfur and Silicon and Related Elements. - 2003 - Vol. 175, - № 3. - P. 163-167.

3. Trofimov B. A., Malysheva S. F., Sukhov B. G., Belogorlova N. A., Schmidt E. Yu., Sobenina L. N., Kuimov V. A., Gusarova N. K. Addition of secondary phosphines to N-vinylpyrroles // *Tetrahedron Lett.* - 2003. - Vol. 44, № 13 - P. 2629-2632.
4. Trofimov B. A., Gusarova N. K., Malysheva S. F., Sukhov B. G., Belogorlova N. A., Kuimov V. A., Al'pert M. A. Addition of secondary phosphines to divinyl sulfide // *Sulfur Lett.* - 2003 - Vol. 26, - № 2. - P. 63-66.
5. Гусарова Н. К., Шайхудинова С. И., Сухов Б. Г., Казанцева Т. И., Малышева С. Ф., Сметанников Ю. В., Тарасова Н. П., Куимов В. А., Трофимов Б. А. Биографическое радиационное дефектообразование как метод активации красного фосфора в реакции с арилалкенами // *Изв. АН. Сер. хим.* - 2003. - № 2 - С. 488-489.
6. Малышева С. Ф., Сухов Б. Г., Гусарова Н. К., Афонин А. В., Шайхудинова С. И., Казанцева Т. И., Белогорлова Н. А., Куимов В. А., Плотнокова Г. В., Трофимов Б. А. Реакции элементарного фосфора и фосфина с электрофилами в сверхосновных системах. XV. Фосфорилирование аллилгалогенидов элементарным фосфором // *ЖОХ.* - 2004. - Т. 74, вып. 7. - С. 1182-1186.
7. Сухов Б. Г., Малышева С. Ф., Куимов В. А., Сметанников Ю. В., Тарасова Н. П., Лупанов А. Н., Гусарова Н. К., Трофимов Б. А. Реакция активированного красного фосфора с аллилбромидом в условиях межфазного катализа // *ЖОХ.* - 2004. - Т. 74, вып. 7. - С. 1219-1220.
8. Гусарова Н. К., Трофимов Б. А., Малышева С. Ф., Сухов Б. Г., Куимов В. А., Белогорлова Н. А., Смирнов В. И., Курманкулов Н. Б. Удобный синтез три(1-нафтилметил)фосфиноксида на пути к направленному дизайну комплексобразующих люминофоров // *ЖОХ.* - 2004. - Т. 74, вып. 4. - С. 695-696.
9. Малышева С. Ф., Куимов В. А., Сухов Б. Г., Гусарова Н. К. Восстановление арилметилхлоридов фосфино-водородной смесью в системе КОН-ДМСО // *ЖОХ.* - 2005. - Т. 75, вып. 4. - С. 696-697.
10. Трофимов Б. А., Гусарова Н. К., Малышева С. Ф., Куимов В. А., Сухов Б. Г., Шайхудинова С. И., Тарасова Н. П., Сметанников Ю. В., Синяшин О. Г., Будникова Ю. Г., Казанцева Т. И., Смирнов В. И. Реакции элементарного фосфора с электрофилами в сверхосновных системах. XVII. Фосфорилирование арилалкенов активными модификациями элементарного фосфора // *ЖОХ.* - 2005. - Т. 75, вып. 9. - С. 1439-1444.
11. Гусарова Н. К., Куимов В. А., Малышева С. Ф., Сухов Б. Г., Трофимов Б. А. Хемоселективная реакция красного фосфора с 4-винилбензилхлоридом: удобный метод синтеза трис(4-винилбензил)фосфиноксида // *ЖОХ.* - 2006. - Т. 76, вып. 2. - С. 342-343.
12. Сухов Б. Г., Гусарова Н. К., Малышева С. Ф., Куимов В. А., Тирский В. В., Ружников Л. И., Мартынович Е. Ф., Трофимов Б. А. Роль рентгеновского облучения красного фосфора в синтезе фосфорорганических соединений // В сб. "Люминесценция и сопутствующие явления", под ред. Е. Ф. Мартыновича, Иркутск: ИГУ. 2001 - С. 183-187.
13. Сухов Б. Г., Малышева С. Ф., Белогорлова Н. А., Куимов В. А., Сметанников Ю. В., Лупанов А. Н., Тарасова Н. П., Тирский В. В., Мартынович Е. Ф., Гусарова Н. К., Трофимов Б. А. Биографическое дефектообразование как метод активации красного фосфора в прямом синтезе фосфорорганических соединений // В сб. "Люминесценция и сопутствующие явления", под ред. Е. Ф. Мартыновича, Иркутск: ИГУ 2002 - С. 256-259.

14. Арбузова С Н, Куимов В А, Никитин М В, Никитина Е А, Сухов Б Г Прямые реакции электрофилов с элементарным фосфором и РН-кислотами: направленный синтез фосфинов и фосфиноксидов с заданными свойствами // В сб III конференции молодых ученых СО РАН, посвященной академику М. А Лаврентьеву. Новосибирск 2003 - С 175-180
15. Арбузова С. Н., Куимов В. А., Коновалова Н. А., Богданова М. В., Танцырев А. П., Сухов Б. Г. Закономерности прямого фосфорилирования элементарным фосфором и РН-кислотами соединений sp^2 - и sp -гибридизованного атома углерода // В сб.: IV конференции молодых ученых СО РАН, посвященной академику М. А Лаврентьеву. Новосибирск. 2004. - С 140-144
16. Трофимов Б. А., Гусарова Н. К., Малышева С. Ф., Иванова Н. И., Сухов Б. Г., Реуцкая А. М., Куимов В. А. Первые примеры гидрофосфорилирования винилсульфидов и винилселенидов вторичными фосфинами // 13 Международная конференция по химии соединений фосфора 4 Международный симпозиум по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений Санкт-Петербург. 2002. - С 225
17. Sukhov B. G., Gusarova N. K., Malysheva S. F., Vakul'skaya T. I., Kuimov V. A., Tirskey V. V., Martynovich E. F., Smetannikov Yu. V., Tarasova N. P., Kazantseva T. I., Trofimov B. A. Defect Formation Processes as Methods for Activation of Red Phosphorus in the Direct Synthesis of Organophosphorus Compounds // 3-я Международная научная конференция. "Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах" Томск 2002 - С 10-13
18. Куимов В. А. Управление реакционной способностью путем ионизирующего облучения в синтезе фосфорорганических соединений // Научно-теоретическая конференция молодых ученых. Иркутск 2002 - С 39
19. Trofimov B. A., Gusarova N. K., Malysheva S. F., Ivanova N. I., Sukhov B. G., Belogorlova N. A., Kuimov V. A. Hydrophosphination of Vinyl and Divinyl Chalcogenides with Diorganylphosphines: a Convenient Route to Functional Tertiary Phosphines // 20 Intern. Symp on the Organic Chemistry of Sulfur, USA, Flagstaff, Arizona. 2002. - РТ9.
20. Гусарова Н. К., Малышева С. Ф., Иванова Н. И., Белогорлова Н. А., Сухов Б. Г., Куимов В. А., Никитин М. В., Трофимов Б. А. Удобный синтез новых функциональных третичных фосфинов из доступных винилхалькогенидов и диорганилфосфинов // XV Международная научно-техническая конференция. "Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии" Уфа 2002 - С. 6-7.
21. Куимов В. А., Романов А. А., Лупанов А. Н., Сухов Б. Г. Биографическое радиационное дефектообразование как метод активации красного фосфора в реакции с арилалкенами // XIII Российская студенческая научная конференция, посвященная 90-летию со дня рождения проф. А. А. Тагер "Проблемы теоретической и экспериментальной химии" Екатеринбург 2003 - С - 312-313
22. Куимов В. А., Романов А. А., Малышева С. Ф. Управление реакционной способностью элементарного фосфора путем радиационного дефектообразования в синтезе фосфорорганических соединений // Научно-теоретическая конференция молодых ученых, посвященная 85-летию ИГУ Иркутск 2003 - С 13
23. Малышева С. Ф., Сухов Б. Г., Белогорлова Н. А., Куимов В. А., Гусарова Н. К. Атом-экономная реакция гидрофосфорилирования винилпирролов вторичными

- фосфинами // IV Всероссийский симпозиум по органической химии. "Органическая химия – упадок или возрождение?" Москва-Углич. 2003. - С. 99.
24. Куимов В. А., Лупанов А. Н., Малышева С. Ф., Сухов Б. Г. Влияние радиационно-химических дефектов на реакционную способность красного фосфора при фосфорилировании арилметилхлоридов // VII Молодежная научная школа-конференция по органической химии. Екатеринбург. 2004 - С. 149
25. Сухов Б. Г., Тирский В. В., Старченко А. А., Малышева С. Ф., Гусарова Н. К., Куимов В. А., Мартынович Е. Ф., Трофимов Б. А. Высокоэффективный синтез фосфорорганических соединений в новом фотохимическом реакторе // IX Международная школа-семинар по люминесценции и лазерной физике ЛЛФ-2004 Иркутск. 2004. - С. 122-123.
26. Плотникова Г. В., Халиуллин А. К., Гусарова Н. К., Сухов Б. Г., Куимов В. А., Тимохин Б. В. Влияние доступных фосфорорганических соединений на снижение горючести поливинилхлоридных пластизолов // III Всероссийская конференция "Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий" Томск. 2004 - С. 83-84.
27. Тимошенко Л. И., Малышева С. Ф., Самойлов В. Г., Маркосян С. Н., Куимов В. А. Смесь трис(пропенил)фосфиноксидов - новый эффективный собиратель при флотации медно-никелевых руд // Материалы международного совещания "Современные проблемы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья. Плаксинские чтения – 2005". Санкт-Петербург. 2005 - С. 90-92.
28. Куимов В. А., Богданова М. В., Танцырев А. П., Арбузова С. Н. Прямое фосфорилирование элементарным фосфором и РН-кислотами алкенов, органигалогенидов и ацетиленов // Тез докладов VIII молодежной научной школы-конференции по органической химии Казань. 2005. - С. 105.

Отпечатано в ООО «Фрактал»
664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126
Тираж 100 экз.
Заказ № 256

20064
14323

14323