**Будникова, Юлия Германовна.**

## Механизмы гомогенных электрокаталитических реакций разрыва и образования связей фосфора и углерода : диссертация ... доктора химических наук : 02.00.04. - Казань, 1999. - 374 с. : ил.

## Оглавление диссертациидоктор химических наук Будникова, Юлия Германовна

ВВЕДЕНИЕ.

ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР).

1.1. Медиаторные системы в органической электрохимии.

1.1.1. Общие принципы действия медиаторной редокс-системы.

1.1.2. Анион-радикалы как переносчики электронов.

1.1.3. Анионы и дианионы как переносчики электронов.

1.1.4. Окисление с использованием медиаторов.

1.1.5. Реакции органического электровосстановительного сочетания с использованием металлокомплексов в качестве катализаторов.

1.1.5.1. Гомо-сочетание органических галогенидов.

1.1.5.1.1. Гомо-сочетание органических моногалогенидов.

1.1.5.1.2. Гомо-сочетание органических дигалогенидов.

1.1.5.2. Кросс-сочетание органических галогенидов.

1.1.5.2.1. Кросс-сочетание арилгалогенидов.

1.1.5.2.2. Кросс-сочетание между арил- и активированными алкилгалоге-нидами.

1.1.5.3. Присоединение органических галогенидов к ненасыщенным группам.

1.1.5.4. Карбоксилирование органических галогенидов и ненасыщенных соединений.

1.1.6. Вольтамперометрия как метод исследования механизмов и кинетики каталитических процессов.

1.2. Реакции элементного фосфора.

1.2.1. Взаимодействие элементного фосфора с нуклеофильными и электрофильными реагентами.

1.2.2. Алкилирование и арилирование элементного фосфора.

1.2.3. Использование электрохимических методов для синтеза ФОС из элементного фосфора.

1.3. Задачи исследования.

ГЛАВА 2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ КИСЛОТ ФОСФОРА.

2.1. Гомогенное восстановление триарилфосфатов с помощью органических переносчиков электрона.

2.2. Кинетика и термодинамика гомогенного восстановления арилалкил-фосфатов.

2.3. Восстановление производных диорганилфосфинистой кислоты.

ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ КИСЛОТ ФОСФОРА ИЗ БЕЛОГО ФОСФОРА.

3.1.Механизм образования ФОС в абсолютных спиртовых растворах.

3.2.Влияние добавок воды и относительного избытка спирта в электролите на механизм образования ФОС и распределение продуктов.

3.3. Электросинтез в кислых растворах.

3.4.Механизм электрохимического образования ароматических эфиров кислот фосфора.

Влияние условий проведения процесса на конверсию фосфора и распределение продуктов.

3.5. Электрохимический синтез триамидофосфатов и триамидотиофосфатов из белого фосфора.

3.6. Механизм электрохимического образования алифатических эфиров кислот фосфора из белого фосфора в спиртовых растворах с участием катион-радикалов фенотиазина и триариламина.

3.7. Электрохимическое арилирование и алкилирование белого фосфора с участием комплексов никеля.

3.8. Электрохимическое арилирование и алкилирование белого фосфора под действием дихлорида самария.

ГЛАВА 4. ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ КОМПЛЕКСАМИ НИКЕЛЯ РЕАКЦИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ.

4.1. Сочетание органических галогенидов, катализируемое комплексами никеля.

4.2. Кинетические закономерности восстановления галогенорганических соединений под действием комплексов Ni(0).

4.3. Связь электрохимических редокс-свойств некоторых комплексов никеля с их реакционной способностью в реакциях сочетания галогенорганических соединений.

4.4. Комплексы никеля (II) с РРЬз , 2,2-бипиридилом, 1,10-фенантролином, их редокс-свойства и катализ реакций восстановления дигалогенорганических соединений.

4.5. Анализ методом циклической вольтамперометрии механизма электрохимического восстановления комплексов никеля (II) с некоторыми лигандами % - акцепторного типа.

4.6. Влияние природы фосфорорганического лиганда на полярографическое поведение комплекса Ni(II).

4.7. Парамагнитные комплексы [Ni(0)L2] 1 в реакциях восстановления галогенорганических соединений.

4.8. Стехиометрия и продукты восстановления дибромметана комплексами Ni(0) с лигандами я-акцепторного типа.

4.9. Вольтамперометрическое изучение системы никель (И)-бипиридил в диметилформамиде.

4.10. Кинетическое исследование реакции между электрогенерируемым комплексом Ni(0)bipyn и алифатическими галогенидами.

4.11. Механизм электрохимического сочетания ароматических галогенидов, катализируемого комплексами никеля с бипиридилом.

4.12. Электрохимическое восстановление галогенопиридинов, катализируемое комплексом Ni(0)bipy.

4.13. Электр о аналитическое исследование системы никель-2,2'-бипиридил-моногалогенотиофен.

4.14. Электросинтез триорганилфосфинов из органических галогенидов и хлорофосфинов, катализируемый комплексами никеля.

4.15. Электровосстановительное сочетание органических галогенидов и альдегидов, катализируемое комплексом никеля с 2,2'-бипиридилом.

4.16. Сопоставление кинетических закономерностей электрохимического восстановления органических галогенидов под действием медиаторов различной природы.

ГЛАВА 5. ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ.

5.1. Металлоцендихлоридные комплексы в реакциях гомогенного восстановления галогенорганических соединений.

5.2. Электровосстановление гексакарбонилов Сг, Мо и W в отсутствие и в присутствии галогенорганических соединений.

5.3. Электрохимическое восстановление некоторых комплексов металлов подгруппы никеля с саленовыми лигандами в присутствии галогенорганических соединений.

ГЛАВА 6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

6.1. Методы исследования и условия эксперимента.

6.1.1. Методы иследования.

6.1.2. Условия эксперимента и аппаратура.

Полярографические исследования.

Циклическая волыпамперометрия.

Препаративные электролизы.

6.1.3. Реактивы и объекты исследований.

6.1.4. Обработка результатов вольтамперометрических измерений.

6.2. Электрохимическое восстановление триорганилфосфатов (2.1).

6.3.Изучение влияние природы фосфорорганического лиганда на полярографическое поведение комплекса М(Н) (4.7.).

6.4.Восстановление производных диорганилфосфинистой кислоты(2.3.).

6.5. Электросинтез с участием белого фосфора

глава 3).

6.5.1. Электрохимический синтез алифатических эфиров кислот фосфора в спиртовых растворах.

6.5.2. Электрохимический синтез алифатических эфиров кислот фосфора в спиртово-водных растворах Е14М.

Электросинтез на основе белого фосфора смеси (ЕЮ)3РО и (Е10)2РН0.301 Электролиз водно-спиртовых растворов Е14Ы1 в присутствии диэтилфосфита.

Электросинтез триалкилфосфатов из белого фосфора.

Электросинтез тетраалкилпирофосфатов из белого фосфора.

6.5.3. Электрохимический синтез алифатических эфиров кислот фосфора в спиртовых растворах фенотиазина или триариламина.

Электросинтез ФОС в абсолютных спиртовых растворах на основе белого фосфора.

Электросинтез бутаналя окислением фенотиазина в бутаноле.

Электросинтез трибутилфосфита из белого фосфора и бутаналя в бутаноле.

Электросинтез ФОС в спиртово-водных растворах фенотиазина на основе белого фосфора.

Электросинтез ФОС из диэтилфосфита или триэтилфосфита в спиртово-водных растворах фенотиазина.

6.5.4. Электрохимический синтез ароматических эфиров кислот фосфора.

Электросинтез ФОС в фенолъных растворах ацетонитрила из белого фосфора.

Варьирование условий синтеза с фенолом.

Электросинтез трифенилфосфата из трифенилфосфита.

Катодное восстановление пентафеноксифосфорана.

Электросинтез триарилфосфатов из белого фосфора в диметилформамиде.

Электросинтез ФОС в фенолъных растворах ацетонитрила с добавками пиридина.

6.5.5. Электрохимический синтез триамидофосфатов и триамидотиофосфатов из белого фосфора (3.5.).

6.5.6. Электрохимическое арилирование и алкилирование белого фосфора под действием дихлорида самария (3.8).

6.6. Электр о синтезы с участием комплексов никеля в качестве катализаторов.

6.6.1. Электрохимическое арилирование и алкилирование белого фосфора с участием комплексов никеля (3.7.).

6.6.2. Электросинтез триорганилфосфинов из органических галогенидов и хлорофосфинов, катализируемый комплексами никеля (4.2.). б.б.З.Электровосстановительное сочетание органических галогенидов и альдегидов, катализируемое комплексом никеля с bipy( 4.11).

6.6.4. Механизм электрохимического сочетания ароматических галогенидов, катализируемого комплексами никеля с бипиридилом (4.13).

6.6.5. Восстановление дибромметана в присутствии олефина и комплекса Ni(II) (4.9).