

Н. К. Гусарова, С. И. Шайхудинова, Т. И. Казанцева,
Б. Г. Сухов, В. И. Дмитриев, Л. М. Синеговская,
Ю. В. Сметанников, Н. П. Тарасова, Б. А. Трофимов

РЕАКЦИЯ ВИНИЛПИРИДИНОВ С АКТИВНЫМИ МОДИФИКАЦИЯМИ ЭЛЕМЕНТНОГО ФОСФОРА В СИСТЕМЕ КОН–ДМСО

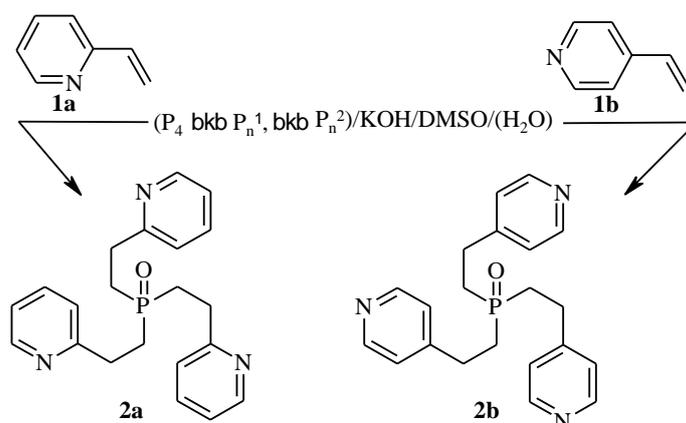
Фосфорилирование 2-винил- и 4-винилпиридинов белым фосфором и активными модификациями красного фосфора (получены термической полимеризацией белого фосфора в присутствии графита или при воздействии ионизирующего излучения в среде бензола) в сверхосновной системе КОН–ДМСО при комнатной температуре приводит к образованию трис[2-(2-пиридил)этил]- и трис[2-(4-пиридил)этил]фосфиноксидов (выход 58–72%) – перспективных лигандов для дизайна металлокомплексных катализаторов. С обычным красным фосфором указанные винилпиридины реагируют менее эффективно: выход соответствующих трис(2-пиридил-этил)фосфиноксидов не превышает 10%.

Ключевые слова: активный красный фосфор, белый фосфор, винилпиридины, сверхоснования, трис(2-пиридилэтил)фосфиноксиды, фосфорилирование, комплексы, PdCl₂.

Новые прямые реакции красного фосфора с электрофилами (органилгалогенидами, дигалогеналканами, оксиранами, арил- и гетарилалкенами, арил- и гетарилалкинами), протекающие под действием сверхосновных каталитических систем типа гидроксид щелочного металла/полярный негидроксильный растворитель или водный раствор гидроксида щелочного металла/органический растворитель/катализатор межфазного переноса, а также в системе щелочной металл/*трет*-алканол/жидкий NH₃, представляют собой наиболее перспективные и удобные методы формирования связи С–Р и открывают принципиально новые возможности синтеза ранее не известных или труднодоступных первичных, вторичных и третичных фосфинов и фосфиноксидов, в том числе с ненасыщенными и гетероциклическими заместителями [1–3] – перспективных лигандов для металлокомплексных катализаторов, а также синтонов и полупродуктов [4, 5].

Прямое фосфорилирование винилпиридинов элементарным фосфором впервые было реализовано на примере обычного красного фосфора, нагреванием (70–95 °С) которого с 2-винил-, 4-винил- и 2-метил-5-винилпиридинами в системе КОН–ДМСО–Н₂О были получены соответствующие трис(2-пиридилэтил)фосфиноксиды с выходом 30–52% [6, 7]. Ультразвуковая активация реагентов приводит к повышению скорости фосфорилирования винилпиридинов [6]. В сравнимых условиях белый фосфор является более активным фосфорилирующим агентом, чем красный фосфор [7].

В настоящей работе с целью получения новых данных о закономерностях реакции винилпиридинов с различными модификациями элементарного фосфора и расширения ее препаративных возможностей изучено фосфорилирование 2-винил- и 4-винилпиридинов (**1a,b**) белым и активированным красным фосфором, полученным термической полимеризацией белого фосфора в присутствии графита (P_n^1) или при воздействии ионизирующего излучения в среде бензола (P_n^2) [8]. Оказалось, что белый фосфор (P_4) и обе активные модификации красного фосфора P_n^1 и P_n^2 легко уже при комнатной температуре реагируют с винилпиридинами **1a,b** в суспензии KOH–DMSO с небольшими добавками воды, образуя, соответственно, трис[2-(2-пиридил)этил]фосфиноксид (**2a**) и трис[2-(4-пиридил)этил]фосфиноксид (**2b**).



Как видно из таблицы, реакционная способность белого фосфора и обеих модификаций активированного красного фосфора при взаимодействии с 4-винилпиридином сравнима: выход фосфиноксида **2b** находится в интервале 51–58%, а конверсия фосфора – 90–100%. В то же время с 2-винилпиридином белый фосфор реагирует более эффективно, чем активированный красный фосфор, образуя фосфиноксид **2a** с выходом 72%, тогда как выход последнего при использовании P_n^1 и P_n^2 составил 56 и 48% соответственно (оп. 1–3, таблица). В сравнимых условиях эффективность неактивированного красного фосфора в реакции с винилпиридинами **1a,b** низка: выход фосфиноксидов **2a,b** не превышает 10% при конверсии фосфора 28–55% (оп. 4, 8, таблица).

Таким образом, показана принципиальная возможность успешного использования в реакции с винилпиридинами активированного красного фосфора, который, будучи непирофорным и малотоксичным, как и обычный красный фосфор [8], значительно превосходит последний по реакционной способности, приближаясь в этом отношении к белому фосфору.

Получены первые результаты, свидетельствующие о перспективности использования пиридилфосфиноксидов **2a,b** в синтезе комплексных соединений. Так, фосфиноксиды **2a,b** легко при комнатной температуре реагируют с PdCl_2 в водной среде, образуя триядерные комплексы **3a,b** состава $[(\text{PdCl}_2)_3\text{L}_2]$, где $\text{L} = \mathbf{2a}$ или $\mathbf{2b}$.

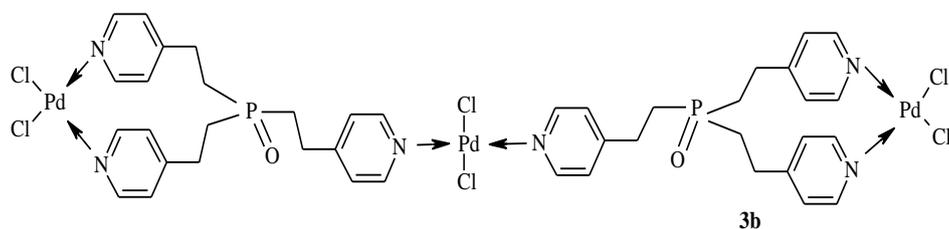
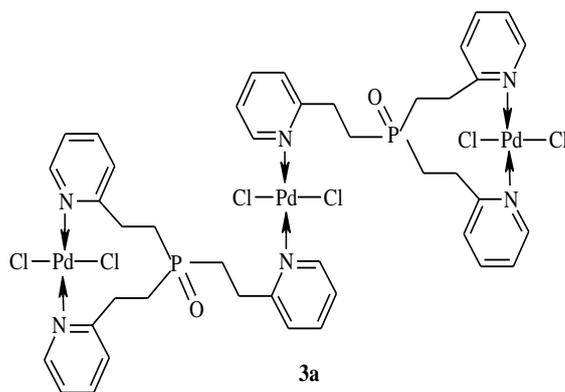
Фосфорилирование 2-винил- и 4-винилпиридинов элементарным фосфором*

№ опыта	Фосфор, ммоль	Винил-пиридин, ммоль	КОН, ммоль	H ₂ O, мл	Выход фосфин-оксидов, % ^{*2}	Конверсия фосфора, %
1	P ₄ , 42	1a , 21.0	71	1.7	2a , 72	100
2	P _n ¹ , 21	1a , 10.5	36	0.9	2a , 56	83
3	P _n ² , 32	1a , 16.0	55	1.3	2a , 48	100
4	P _n , 42	1a , 21.0	71	1.7	2a , 7	28
5	P ₄ , 32	1b , 16.0	59	1.4	2b , 56	90
6	P _n ¹ , 29	1b , 15.0	55	1.3	2b , 51	93
7	P _n ² , 32	1b , 16.0	55	1.3	2b , 58	100
8 ^{*3}	P _n , 32	1b , 16.0	59	1.4	2b , 10	55

* Все эксперименты проводили в инертной атмосфере (аргон) в среде ДМСО (30 мл) при комнатной температуре в течение 5–6 ч. В опытах 2 и 6 использован активированный красный фосфор P_n¹, содержащий 65 мас.% фосфора и 35 мас.% графита, в опытах 3 и 7 использован активированный красный фосфор P_n², содержащий 70 мас.% фосфора, а также неидентифицированные фосфорорганические соединения.

^{*2} Выход рассчитан на взятое количество винилпиридинов **1a** или **1b**.

^{*3} В этом опыте наряду с соединением **2b** образуется 15% олигомерных фосфиноксидов, идентичных полученным в [6] из красного фосфора и 4-винилпиридина.



В ИК спектрах комплексов **3a,b** полоса, характеризующая колебания пиридинового кольца, смещается по сравнению с аналогичной полосой поглощения в исходных пиридилфосфиноксидах **2a,b** на 19 см^{-1} и находится, соответственно, в области 1606 и 1617 см^{-1} , в то время как поглощение группы $\text{P}=\text{O}$ (в области $1158\text{--}1164\text{ см}^{-1}$) практически не претерпевает изменений. Эти данные свидетельствуют о том, что донорно-акцепторная связь лиганда с металлом в комплексных соединениях **3a,b** осуществляется с участием пиридинового фрагмента. На этом основании комплексам приписаны упомянутые структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе Bruker IFS-25 (KBr), спектры ЯМР ^1H – на спектрометре Bruker DPX-400, растворитель CDCl_3 , внутренний стандарт ГМДС, спектры ЯМР ^{31}P – на спектрометре Jeol FX-90Q, растворитель CDCl_3 . Спектры ЯМР ^1H и ^{31}P соединений **2a,b** идентичны спектрам этих соединений, описанным нами ранее [6, 7].

Модификация активированного красного фосфора (P_n^1) с содержанием фосфора 65 мас.% получена по ампульной методике при нагревании ($250\text{ }^\circ\text{C}$) белого фосфора, содержащего в исходной смеси 13% графита. Степень превращения после удаления не вступившего в реакцию белого фосфора составила 23% [8].

Модификация активированного красного фосфора (P_n^2) с содержанием фосфора 70 мас.% получена при комнатной температуре действием ионизирующего излучения ^{60}Co с мощностью поглощенной дозы 1.17 Гр/с на насыщенные растворы белого фосфора в бензоле. Методами ИК и рентгеноэлектронной спектроскопии обнаружено присутствие в полученном образце P_n^2 связей P-P , P-C , P-O-C [8].

Температура самовоспламенения активированного красного фосфора P_n^1 и $\text{P}_n^2 \sim 160\text{ }^\circ\text{C}$.

Трис[2-(2-пиридил)этил]фосфиноксид (2a) (оп. 2, таблица). К продукту аргоном смеси 1.0 г (21 ммоль на чистый элемент) активированного красного фосфора P_n^1 , 1.1 г (10.5 ммоль) 2-винилпиридина в 30 мл ДМСО добавляют по каплям при перемешивании раствор 2 г KOH в 0.9 мл H_2O . Реакционную смесь перемешивают 5 ч при $\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона, разбавляют водой, отфильтровывают от непрореагировавшего элементного фосфора и графита (выделено 0.44 г черного порошка, конверсия фосфора 62%), экстрагируют хлороформом, хлороформные вытяжки сушат поташом, хлороформ и ДМСО отгоняют при уменьшенном давлении, остаток сушат в вакууме. Получают 0.71 г (56%) фосфиноксида **2a**, т. пл. $140\text{--}141\text{ }^\circ\text{C}$ (этилацетат). ИК спектр (KBr), см^{-1} : $3081, 3070, 3035$ (ν_{CH} пиридин.), $2960, 2944, 2909$ (ν_{CH_2}), $1587, 1567, 1474, 1436$ ($\nu_{\text{C}=\text{C}}, \text{C}=\text{N}$ пиридин.), 1225 (δ_{CH} пиридин.), 1154 ($\nu_{\text{P}=\text{O}}$), $1049, 1019, 946, 793, 772, 752$ (δ_{CH} пиридин.). Найдено, %: $\text{C } 68.90$; $\text{H } 6.83$; $\text{P } 8.00$. $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{OP}$. Вычислено, %: $\text{C } 69.04$; $\text{H } 6.57$; $\text{P } 8.49$.

Трис[2-(4-пиридил)этил]фосфиноксид (2b) (оп. 7, таблица). К смеси 1.4 г (32 ммоль на чистый элемент) активированного красного фосфора P_n^2 , 1.7 г (16 ммоль) 4-винилпиридина в 30 мл ДМСО, продукту аргоном, добавляют по каплям при перемешивании раствор 3.1 г KOH в 1.3 мл H_2O . Реакционную смесь далее обрабатывают как в предыдущем опыте. Получают 1.14 г (58%) фосфиноксида **2b**, т. пл. $190\text{ }^\circ\text{C}$ (этилацетат). ИК спектр (KBr), см^{-1} : $3094, 3064, 3017$ (ν_{CH} пиридин.), $2985, 2940, 2914$ (ν_{CH_2}), $1598, 1556, 1494, 1413$ ($\nu_{\text{C}=\text{C}}, \text{C}=\text{N}$ пиридин.), 1432 (δ_{CH_2}), 1219 (δ_{CH} пиридин.), 1167 ($\nu_{\text{P}=\text{O}}$), $1068, 992, 951, 831, 803, 778$ (δ_{CH} пиридин.). Найдено, %: $\text{C } 68.89$; $\text{H } 6.60$; $\text{N } 11.51$; $\text{P } 7.94$. $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{OP}$. Вычислено, %: $\text{C } 69.04$; $\text{H } 6.57$; $\text{N } 11.50$; $\text{P } 8.49$.

Бис{ μ -трис[2-(2-пиридил)этил]фосфиноксид}трис(дихлоропалладий) (3a). Суспензию 0.051 г (0.29 ммоль) PdCl_2 и 0.043 г (0.58 ммоль) KCl в 10 мл H_2O нагревают ($50\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$) при перемешивании до полного растворения PdCl_2 . К полученному раствору при комнатной температуре приливают раствор 0.105 г (0.29 ммоль) трис[2-(2-пиридил)этил]фосфиноксида в 5 мл H_2O . Реакционную смесь перемешивают 1 ч при $\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$, осадок отфильтровывают, промывают последовательно водой и ацетоном, сушат в вакууме. Получают 0.119 г (98%) комплекса **3a**, порошок светло-желтого цвета, т. пл. $178\text{ }^\circ\text{C}$ (разл.). ИК спектр (KBr), см^{-1} : $3114, 3070, 3032$ (ν_{CH} пиридин.), $2936, 2903$ (ν_{CH_2}), $1606, 1570, 1483,$

1440 ($\nu_{C=C, C=N}$ пиридин.), 1230 (δ_{CH} пиридин.), 1158 ($\nu_{P=O}$), 1097, 1067, 951, 800 пл, 770 (δ_{CH} пиридин.). Найдено, %: С 40.10; Н 4.18; Cl 16.23; N 6.80; Pd 23.12; P 4.11. $C_{42}H_{48}Cl_6N_6O_2Pd_3P_2$. Вычислено, %: С 39.95; Н 3.83; Cl 16.84; N 6.65; Pd 25.28; P 4.91.

Бис{ μ -трис[2-(4-пиридил)этил]фосфиноксид}трис(дихлоропалладий) (3b). Соединение **3b** получено аналогично из пиридилфосфиноксида **2b** и $PdCl_2$ с выходом 95%, порошок светло-желтого цвета, т. пл. 195 °С (разл.). ИК спектр (KBr), cm^{-1} : 3091, 3068, 3043, 3017 (ν_{CH} пиридин.), 2923, 2903, 2855 (ν_{CH_2}), 1617, 1559, 1501, 1413 ($\nu_{C=C, C=N}$ пиридин.), 1432 (δ_{CH_2}), 1220 (δ_{CH} пиридин.), 1164 ($\nu_{P=O}$), 1068, 817, 777 (δ_{CH} пиридин.). Найдено, %: С 38.26; Н 4.54; Cl 14.25; N 7.38; Pd 25.11; P 4.84. $C_{42}H_{48}Cl_6N_6O_2Pd_3P_2$. Вычислено, %: С 39.95; Н 3.83; Cl 16.84; N 6.65; Pd 25.28; P 4.91.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-03-32939).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. Trofimov, N. Gusarova, L. Brandsma, *Main Group Chem. News*, **4**, 18 (1996).
2. Н. К. Гусарова, Л. Брандсма, С. Н. Арбузова, С. Ф. Малышева, Б. А. Трофимов, *ЖОрХ*, **32**, 269 (1996).
3. Н. К. Гусарова, С. Ф. Малышева, С. Н. Арбузова, Б. А. Трофимов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1695 (1998).
4. G. M. Kosolapoff, L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Wiley-Intersci., New York, 1973, **1**, 545.
5. G. M. Kosolapoff, L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Wiley-Intersci., New York, 1973, **3**, 500.
6. Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов, С. Ф. Малышева, С. Н. Арбузова, С. И. Шайхудинова, В. И. Дмитриев, А. В. Полубенцев, А. И. Албанов, *ЖОХ*, **63**, 53 (1993).
7. Б. А. Трофимов, С. И. Шайхудинова, В. И. Дмитриев, К. В. Непомнящих, Т. И. Казанцева, Н. К. Гусарова, *ЖОХ*, **70**, 43 (2000).
8. Н. П. Тарасова, Ю. В. Сметанников, РФ Пат. 2089493; *Б. И.*, № 25 (1997).

*Иркутский институт химии
СО РАН, Иркутск 664033, Россия
e-mail: gusarova@irioch.irk.ru*

Поступило в редакцию 26.12.2000