

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бальчугов А.В., Кустов Б.О., Бадеников А.В. Аппарат воздушного охлаждения. Патент на изобретение РФ №2705787. Приоритет от 24 июля 2019г.
2. Кремлевский П.П. Расходомеры и счетчики количества. Справочник. Л.: Машиностроение, 1989, с. 701.
3. Бобровников Г.Н., Камышев Л.А. Методическое руководство к лабораторной работе по курсу «Заправочные системы». М.: МГТУ, 1972.
4. Бошняк Л.Л., Бызов Л.Н. Тахометрические расходомеры. Л.: Машиностроение, 1968, с. 212.
5. Перель Л.Я., Филатов А.А. Подшипники качения. Справочник. М.: Машиностроение, 1992, с. 608.
6. Перель Л.Я. Подшипники качения: Расчет, проектирование и обслуживание опор: Справочник. М.: Машиностроение, 1983, с. 543.
7. Макаров Г.В. Уплотнительные устройства. Л.: Машиностроение, 1973, с. 232.

УДК 66-97:66.048.913:53.096

Литвинцев Юрий Игоревич,
ассистент кафедры «Химическая технология топлива»
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
e-mail.ru: litvincev_1991@mail.ru

СИНТЕЗ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ПИРИДИНОВ И ИМИДАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТНОГО ФОСФОРА

Litvintsev Yu.I.

SYNTHESIS OF PHOSPHORYLATED PYRIDINES AND IMIDAZOLES BASED ON ELEMENTAL PHOSPHORUS

Аннотация. Изучены реакции галогенсодержащих пиридинов, а также 1-Н- и 1-органилимидазолов с элементарным фосфором в присутствии сильных оснований, на основе которых синтезированы функциональные пиридилсодержащие фосфины, фосфиноксиды, а также гипофосфиты 1-Н- и 1-органил-3Н-имидазолия.

Ключевые слова: элементарный фосфор, пиридин, имидазол, «one-pot» синтез.

Abstract. The reactions of halogen-containing pyridines, as well as 1-H- and 1-organic imidazole's with phosphors based on strong bases, on the basis of which functional pyridyl-containing phosphines, phosphine oxides, as well as 1-H- and 1-organic-3H-imidazolium hypophosphites are studied, were studied.

Keywords: elemental phosphorus, pyridine, imidazole, one-pot synthesis.

Одной из современных и актуальных задач химии фосфорорганических соединений является разработка новых удобных подходов к синтезу функциональных фосфинов, фосфиноксидов и фосфинхалькогенидов. Особенно перспективным в этом плане является введение в фосфорорганические соединения таких фармакоформных групп, как азотсодержащие гетероциклы (например, имидазолы, пиридины и т.д.). Кроме использования подобных функциональных фосфорорганических соединений как прекурсоров лекарственных средств, предлагаемые структуры (содержащие атомы фосфора и азота) являются востребованными полидентатными и хемилабильными лигандами для получения металлокомплексов специального назначе-

ния, а также строительными блоками в элементоорганическом синтезе.

В настоящее время известные способы получения фосфорорганических соединений базируются на использовании агрессивных и высокотоксичных галогенидов фосфора. Это приводит к образованию большого количества трудноутилизируемых кислых и ядовитых отходов. На сегодняшний день создание простых, технологичных и экологически чистых методов синтеза фосфорорганических соединений является актуальной задачей. Чрезвычайно перспективно для этого использование элементарного фосфора (или синтезируемых из него первичных и вторичных фосфинов и фосфинхалькогенидов) в качестве альтернативных фосфорилирующих реагентов. Дан-

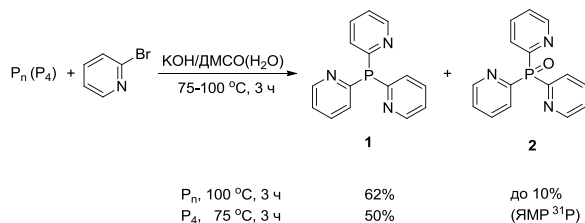
ный подход также наиболее привлекателен и с экономической точки зрения, так как исключает промежуточные стадии синтеза (например, галогенирование элементарного фосфора) и дает самые рациональные схемы превращений в целевые продукты.

Основной тенденцией современного органического синтеза является отход от многостадийных процедур и использования экологически опасных реагентов и металлических катализаторов для достижения *pot*-, атомной и ступенчатой экономии (парадигма PASE - *pot*, *atom* and *step* economy) [1]. Концепция поэтапной экономии является движущей силой для увеличения эффективности синтеза за счет снижения количества синтетических процедур, что приводит к увеличению выхода желаемого продукта. Концепция атомной экономии заключается в том, что каждый атом реагента, участвующего в реакции должен быть включен в желаемый продукт. Использование при планировании синтеза комбинации PASE предоставляет новое направление в развитии экологически чистых синтетических технологий.

В этой области лежат синтезы фосфорорганических соединений непосредственно из дешевого и доступного элементарного фосфора, как красного (P_n), так и белого (P_4), и легкодоступных электрофилов в суперосновных системах.

В 2012 г академик Б. А. Трофимов и его ученики осуществили «one-pot» синтез трис(2-пиридил)фосфина (**1**) непосредственно из элементарного фосфора и 2-бромпиридина [2]. Получен трис(2-пиридил)фосфин (**1**) с выходом фосфина 62% из красного фосфора и 50% – из белого фосфора (схема 1).

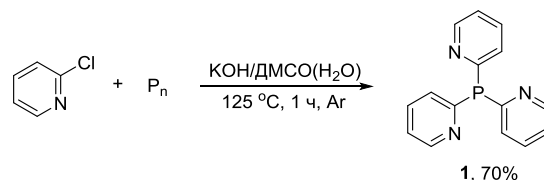
Схема 1



Однако замена 2-бромпиридина на более доступный и недорогой 2-хлорпиридин остается важной практической задачей в современных реалиях. Прямая реакция 2-хлорпиридина с элементарным фосфором легко протекает в суперосновной системе

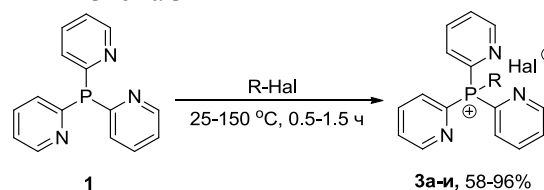
КОН/ДМСО(H_2O) при 100 °C за 3 ч (для белого фосфора) или 125 °C за 1 ч (для красного фосфора), приводя к трис(2-пиридил)фосфину (**1**) с выходом до 70% (схема 2). Очевидным преимуществом данного синтеза является его строгая хемоселективность [3].

Схема 2



Из доступного трис-(2-пиридил)фосфина (**1**) кватернизацией алкил- и арилгалогенидами получены 9 солей фосфония (**3а-и**) с выходами до 96% (схема 3).

Схема 3

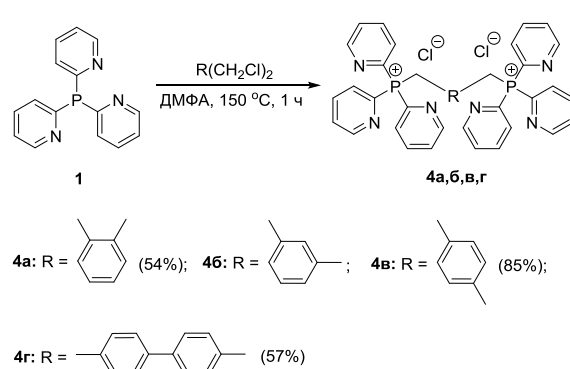


- 3а:** R = Me, Hal = I (96%); **3б:** R = Et, Hal = I (63%);
3в: R = *n*-Pr, Hal = I (58%); **3г:** R = *n*-Bu, Hal = I (75%);
3д: R = *n*-C₉H₁₉, Hal = I (88%); **3е:** R = Bn, Hal = Cl (74%);
3ж: R = Bn, Hal = Br (78%); **3з:** R = 1-NaphCH₂, Hal = Cl (60%);
3и: R = 9H-флуоренил, Hal = Br (65%).

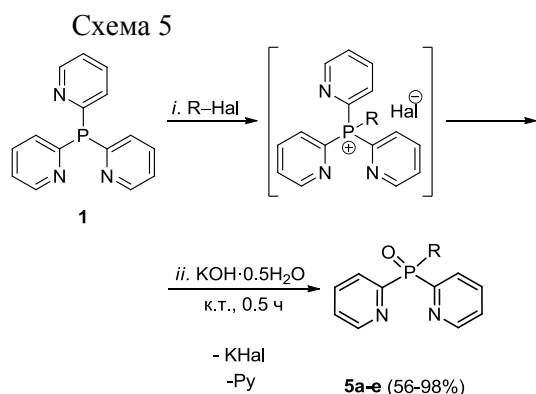
Когда трис-(2-пиридил)фосфин (**1**) подвергали кватернизации органилдихлоридами, то были получены дифосфониевые соли (**4а-г**) (схема 4).

Наработанные опытные партии солей фосфония были представлены в Новосибирский институт неорганической химии. На сегодняшний день четыре из синтезированных солей уже использованы для получения первых, красно-излучающих цвиттерионных комплексов на основе CuI (так называемые структуры «AIO») [4].

Схема 4



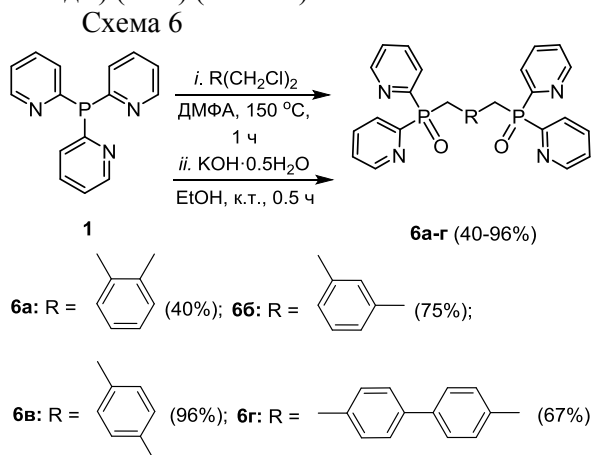
Разработан «one-pot» способ получения ди-(2-пиридил)органилфосфиноксидов (**5a-e**) из трис-(2-пиридил)фосфина, органилгалогенидов и гидроксида калия (схема 5).



5a: R = Me (98%); **5b:** R = Et (72%); **5в:** R = *n*-Bu (86%),
5г: R = *n*-C₉H₁₉ (56%); **5д:** R = Bn (50%); **5е:** R = 1-NaphCH₂ (57%).

Синтез органилфосфиноксидов, по-видимому, происходит через кватернизацию трис-(2-пиридил)фосфина (**1**) органилгалогенидами и образование *in situ* солей фосфония, взаимодействие последних с гидроксидом калия в этаноле осуществляется при комнатной температуре и приводит к формированию третичных фосфиноксидов.

Разработанным методом нами были получены арил{бис[ди-(2-пиридил)фосфиноксиды]}, [5]. Синтез арил{бис[ди(2-пиридил)фосфиноксидов]} осуществляли в ДМФА при температуре 150 °С (1 ч) к образующимся *in situ* солям дифосфония при комнатной температуре добавляли гидроксид калия в этаноле и выделяли бис(фосфиноксиды) (**6a-г**) (схема 6).

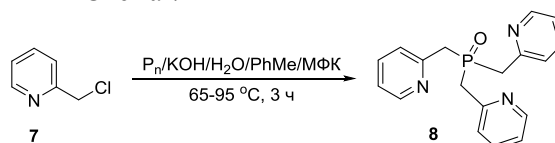


Все синтезированные фосфиноксиды были наработаны и представлены в Новосибирский институт неорганической химии для

получения комплексов с люминесцентными свойствами. Синтезированные двухядерные [Cu₂(μ₂-I)₂] и [Cu₂(SCN)₂] комплексы с бис(2-пиридил)органилфосфиноксидными лигандами проявили люминесцентные свойства. Такие комплексы являются очень перспективными для излучающих органический свет диодов (OLED) [6].

Разработан метод получения трис[2-(2-пиридил)метил]фосфиноксида без использования PCl₃ и металлоорганических соединений из элементарного фосфора (красного и белого) и 2-пиколилхлорида, полученных *in situ* из доступного 2-(хлорметил)пиридин гидрохлорида (**7**), в условиях фазового переноса (схема 7) [7].

Схема 7



Наличие спейсера между пиридилным кольцом и фосфором делает такие фосфины более гибкими лигандами для металлокомплексов. Согласно данным рентгеноструктурного анализа молекулы трис[2-(2-пиридил)метил]фосфиноксида (**8**), она кристаллизуется в тригональной пространственной форме (рис. 1).

Известно, что аналоги трис[2-(2-пиридил)метил]фосфиноксида, трибензилфосфиноксид и трис(α-метилбензил)фосфиноксид также кристаллизуются только в тригональной пространственной форме. В этой форме все пиридиновые заместители вращаются вокруг связи P=O.

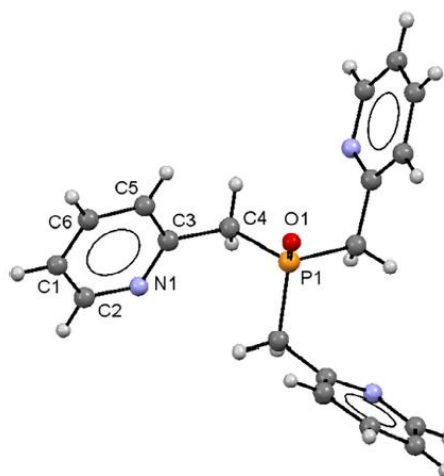
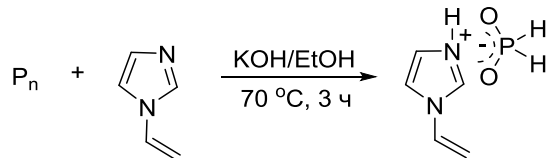


Рисунок 1 – Структура молекулы трис[2-(2-пиридил)метил]фосфиноксида (**8**) по данным рентгеноструктурного анализа

Схема 8



9

Фосфорилирование 1-винилимидазола системой красный фосфор/КОН/ДМСО приводит к образованию полимерного продукта (сигнал ^{31}P 0.6 м.д. за 1 ч и сигнал ^{31}P 1,7-1,74

м. д. за 2 ч). Замена системы КОН/ДМСО на систему КОН/EtOH приводит к получению 1-винил-имидазолилгипофосфита (9), представляющего ионную жидкость (схема 8).

Таким образом разработан удобный одностадийный метод синтеза 1-алкил-1*H*-имидазолил гипофосфитов [8]. Получено 4 ионных жидкости: 1*H*-имидазолилгипофосфит, 1-метил-имидазолилгипофосфит, 1-этил-имидазолилгипофосфит, 1-винил-имидазолилгипофосфит.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Romanov, A. R. One-Pot, Atom and Step Economy (PASE) Assembly of Trifluoromethylated Pyrimidines from CF_3 -Ynones / A. R. Romanov, A. Yu. Rulev, I. A. Ushakov, V. M. Muzalevskiy, V. G. Nenajdenko // *Eur. J. Org. Chem.* – 2017. – P. 4121-4129.
- Trofimov, B. A. Expedient one-pot organometallics-free synthesis of tris(2-pyridyl)phosphine from 2-bromopyridine and elemental phosphorus / B. A. Trofimov, A. V. Artem'ev, S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, N. A. Belogorlova, A. O. Korocheva, Y. V. Gatilov, V. I. Mamatyuk // *Tetrahedron Lett.* – 2012. – V. 53. – P. 2424-2427.
- Malysheva, S. F. PCl_3 - and organometallics-free synthesis of tris(2-picoyl)phosphine oxide from elemental phosphorus and 2-(chloromethyl)pyridine hydrochloride / S. F. Malysheva, N. A. Belogorlova, V. A. Kuimov, Yu. I. Litvintsev, I. V. Sterkhova, A. I. Albanov, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov // *Tetrahedron Letters* – 2018. – V. 59. – P. 723-726.
- Liu, W. All-in-One: Achieving Robust, Strongly Luminescent and Highly Dispersible Hybrid Materials by Combining Ionic and Coordinate Bonds in Molecular Crystals / W. Liu, K. Zhu, S. J. Teat, G. Dey, Z. Shen, L. Wang, D. M. O'Carroll, J. Li // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – V. 139 – P. 9281-9290.
- Malysheva, S. F. Efficient One-Pot Synthesis of Mono- and Bis[di(2-pyridyl)phosphine Oxides] from Tris(2-pyridyl)phosphine / S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, N. A. Belogorlova, A. O. Sutyryna, Yu. I. Litvintsev, A. I. Albanov, I. V. Sterkhova, A. V. Artem'ev // *Synlett* – 2016. – V. 27. – P. 2451-2454.
- Leitl, M. J. Copper(I) Complexes for Thermally Activated Delayed Fluorescence: From Photophysical to Device Properties / M. J. Leitl, D. M. Zink, A. Schinabeck, T. Baumann, D. V.z and H. Yersin // *Top. Curr. Chem.* – 2016. – V. 374 – P. 25.
- Malysheva, S. F. PCl_3 - and organometallics-free synthesis of tris(2-picoyl)phosphine oxide from elemental phosphorus and 2-(chloromethyl)pyridine hydrochloride / S. F. Malysheva, N. A. Belogorlova, V. A. Kuimov, Yu. I. Litvintsev, I. V. Sterkhova, A. I. Albanov, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov // *Tetrahedron Letters* – 2018. – V. 59. – P. 723-726.
- Малышева, С. Ф. Синтез новых протонпроводящих ионных жидкостей из 1-*H*- и 1-алкилимидазолов и гипофосфористой кислоты / С.Ф. Малышева, Н.А. Белогорлова, В.А. Куимов, Ю.И. Литвинцев, Н.М. Гоголева, А. Н. Чеснокова, С.Д. Максименко, Н.А. Иванов, Б.Г. Сухов, Н.К. Гусарова // *Бутлеровские сообщения* – 2017. – Т. 52. – С. 50-55.