

Литвинцев Юрий Игоревич,
к.х.н., ст. преподаватель, Ангарский государственный технический университет,
e-mail.ru: litvincev_1991@mail.ru

**ПРЯМОЕ ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ 1-ВИНИЛИМИДАЗОЛА
КРАСНЫМ ФОСФОРОМ**

Litvintsev Yu.I.

DIRECT PHOSPHORILATION OF 1-VINYLMIDAZOLE WITH RED PHOSPHORUS

Аннотация. Реализована и изучена реакция красного фосфора с 1-винилимидазолом, которая является логичным продолжением исследования фосфорилирования арил- и гетарилэ-тенов.

Ключевые слова: красный фосфор, имидазол, стирол, пиридин, реакция Трофимова-Гусаровой.

Abstract. The reaction of red phosphorus with 1-vinylimidazole, which is a logical continuation of the study of the phosphorylation of aryl- and hetarylethenes, has been realized and studied.

Keywords: red phosphorus, imidazole, styrene, pyridine, Trofimov-Gusarova reaction.

Одной из важных задач элементоорганической химии является разработка новых методов синтеза ключевых фосфорорганических соединений [1-3]. При этом в последние десятилетия особое внимание уделяется реакциям прямого фосфорилирования органических соединений элементарным фосфором [4-10], что является положительной тенденцией создания новых, взамен традиционных, методов получения фосфорорганических соединений из галогенидов (в основном, хлоридов) фосфора [11]. Среди новых экологически приемлемых бесхлорных методов формирования связей Р-С следует отметить работы казанских химиков (руководитель – академик О.Г. Синяшин), посвященные электрохимической трансформации белого фосфора в фосфорорганическом синтезе [5, 6]. Значительный вклад в эту область внесен также учеными Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН (руководитель – академик Б.А. Трофимов), которые открыли и успешно разрабатывают реакцию элементарного фосфора (в первую очередь нетоксичного и удобного в обращении красного фосфора) с электрофилами (алкены, ацетилены, алкил-, аллил- и бензилгалогениды) в гетерогенных высокоосновных средах типа гидроксид щелочного металла/полярный негидроксильный растворитель (ДМСО, ГМФТА) или в условиях межфазного катализа [4, 7, 10]. В результате предложены удобные бесхлорные методы синтеза органических фосфинов, фосфиноксидов и фосфиновых кислот – востребованных лигандов для дизайна металлокомплексов различного назначения, эффективных экстрагентов благородных металлов и трансурановых элементов, экологически безопасных (не содержащих атомы галогена) антипиренов, специальных растворителей для получения полупроводниковых на-

номатериалов, прекурсоров лекарственных препаратов и строительных блоков для элементоорганического синтеза.

Уже на протяжении двух десятилетий ведутся систематические изучения расщепления Р-Р связи макромолекулы красного фосфора в гетерогенных высоко основных средах, таких как КОН/полярный негидроксильный растворитель (диметилсульфоксид, ДМСО, или гексаметилфосфортриамид ГМФТА) или водном растворе КОН/органический растворитель/катализатор фазового переноса (схема 1) [12-17]. Образованные таким образом высокоактивные Р-центрированные нуклеофилы, полифосфид-**A**- и полифосфинит-**B**-анионы, взаимодействуют с соответствующим ненасыщенными циклическими (стирол) или гетероциклическими (винилпиридины) соединениями, которые выступают в качестве электрофильных субстратов после присоединения ими протона из водного раствора КОН [18-20].

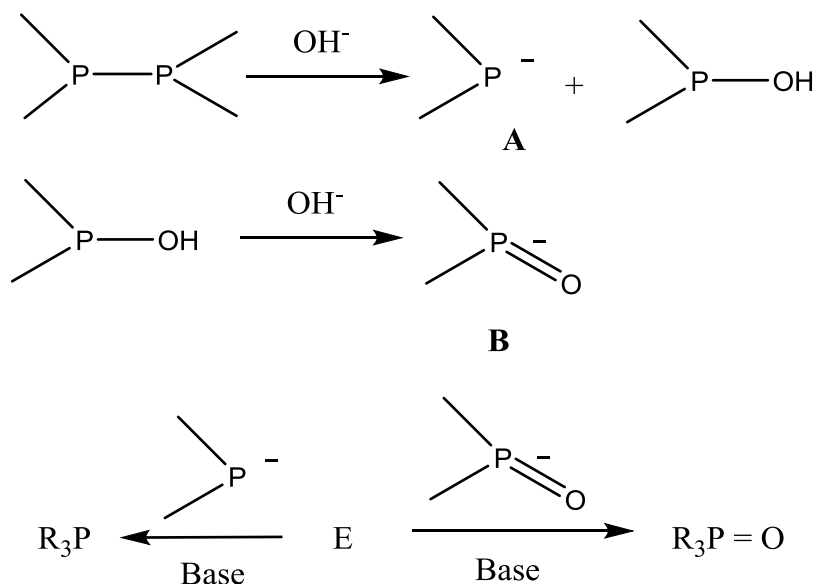


Схема 1. Формирование связи С-Р из элементарного фосфора и электрофилов в сверхосновных системах. E – стирол, винилпиридины. Base – КОН/ДМСО; КОН/ГМФТА.

Применение новой методологии сверхосновной активации элементарного фосфора даже с такими слабыми электрофильными алкенами, как стиролы, является еще одним убедительным примером практического использования реакции Трофимова-Гусаровой [21, 22]. Фосфор-центрированные нуклеофилы, генерируемые из красного фосфора в системе КОН/ДМСО (ДМФА) при 120-125 °С (время – 3 часа) в присутствии небольшого количества H_2O (как агент протон-переноса), добавляют к стиролам, получая при этом трис(2-фенилэтил)фосфиноксид **1** с выходом до 60 % (схема 2) [22, 23]. Сочетание действий сверхоснования (КОН/ДМСО) и микроволнового облучения на реагенты в направлении фосфорилирования стиролов с красным фосфором (схема 2)

позволяет повысить селективность и эффективность процесса (выход до 80 %, время – 4 минуты).

Эти же авторы установили, что замена системы КОН/ДМСО(Н₂О) на систему КОН/ГМФТА(Н₂О) не оказывает практического влияния на выход продукта реакции [21]. Так, реакция красного фосфора со стиролом в системе КОН/ГМФТА(Н₂О) при 70-110 °С за 3 ч (аргон), приводит к образованию только фосфиноксида **1** с выходом до 60 % (схема 2).

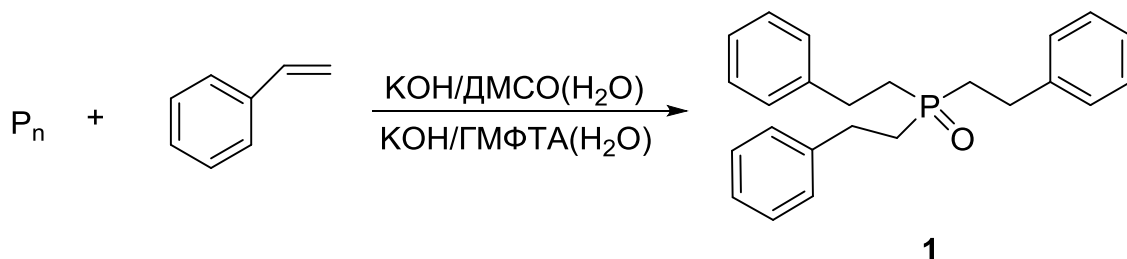


Схема 2. Реакция красного фосфора со стиролом в сверхкритической системе.

Гетероаналоги алкенов, в частности гетарилалкены, еще один класс соединений, на который распространяется реакция Трофимова-Гусаровой. Фосфорилирование 2-винилпиридина красным фосфором в системе КОН/ДМСО(Н₂О) приводит к образованию трис[2-(2-пиридил)этил]фосфиноксида **2** с выходом 52 % (схема 3) [24].

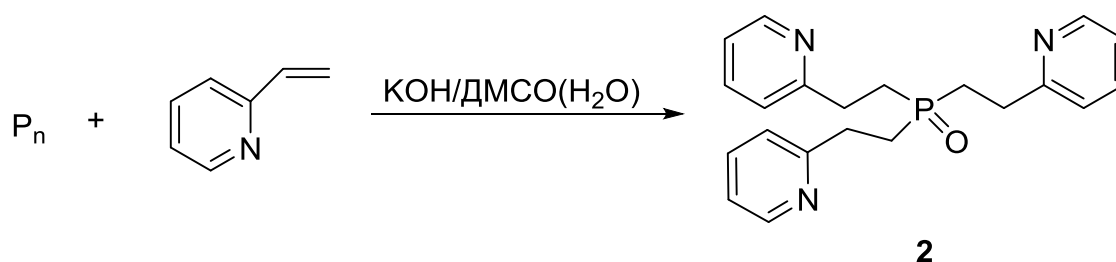


Схема 3. Реакция красного фосфора с 2-винилпиридином в сверхкритической системе.

Фосфорилирование 4-винилпиридина красным фосфором в сверхкритической системе КОН/ДМСО(Н₂О) и нагревании (80-90 °С, 3 ч) позволило получить трис[2-(4-пиридил)этил]фосфиноксид **3** с выходом до 20 % (не оптимизирован) (схема 4) [25]. Низкий выход третичного фосфиноксида **3** в этой работе, вероятно, связан с тем, что исходный 4-винилпиридин легко полимеризуется при этой температуре (80-90 °С). Авторы [24] установили, что для менее активного 2-винилпиридина достаточно проводить фосфорилирование в температурном интервале 70-75 °С.

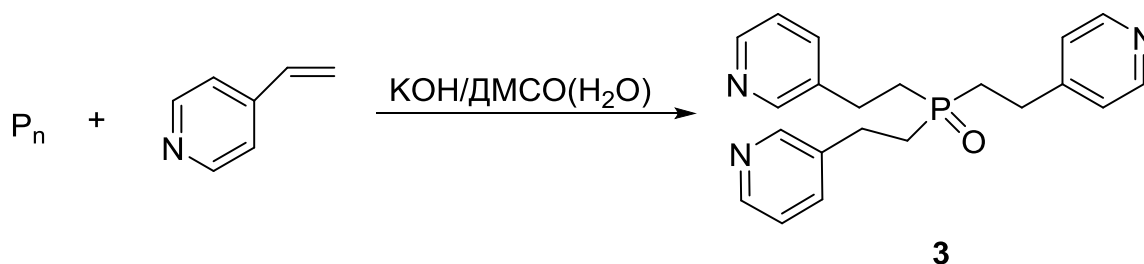


Схема 4. Реакция красного фосфора с 4-винилпиридином в сверхосновной системе.

Таким образом, было установлено [24, 25], что винилпиридины в условиях реакции Трофимова-Гусаровой, также как стиролы, успешно фосфорилируются элементарным фосфором с образованием соответствующих третичных фосфиноксидов.

В настоящей работе приводятся результаты исследования фосфорилирования ещё одного представителя гетарилалкенов – 1-винилимидозола.

Эксперименты показали, что реакция красного фосфора с 1-винилимидазолом в системе KOH/DMF за 1 ч приводит к образованию полимерного продукта, в спектре ^{31}P которого имеется уширенный сигнал с центром 0.6 м. д. Из тех же реагентов за 2 ч образуется полимерный продукт, но в спектре ^{31}P центр сигнала смещается более чем на 1 м. д. (1.7-1.74 м. д.). Таким образом, реакция красного фосфора с 1-винилимидазолом в системе KOH/DMF не приводит к образованию индивидуальных продуктов.

Дальнейшие эксперименты проводили в другой системе, а именно использовали систему KOH/EtOH. В результате была синтезирована ионная жидкость – 1-винил-имидозолилгипофосфит **4** (схема 5).

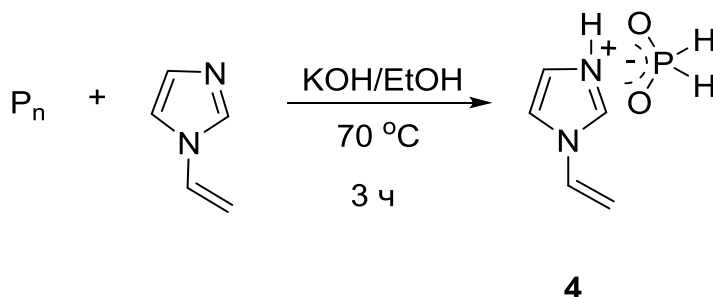


Схема 5. Реакция красного фосфора с 1-винилимидазолом.

Продукты взаимодействия фосфора с винильной группой получены не были. Вероятно, это связано с тем, что винильная группа при атоме азота в гетарилловом кольце является плохим акцептором нуклеофилов. Двойная связь дестабилизирует неподелённую электронную пару «пиррольного» атома азота,

в результате чего происходит перераспределение положительного заряда в кольце, а в систему сопряжения входит «пиридиновый» атом азота (схема 6).

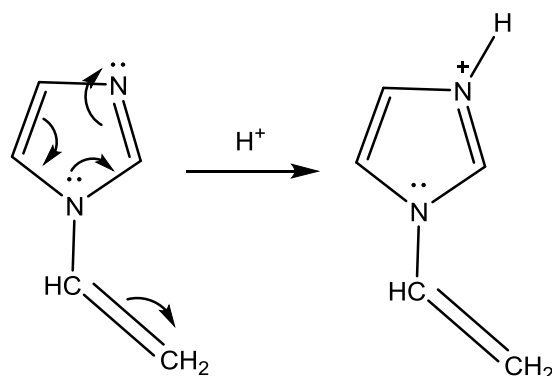


Схема 6. Взаимное влияние атомов в молекуле 1-винилимидазола.

Таким образом, получена ионная жидкость, которая уже зарекомендовала себя в качестве пропитки промышленной диэлектрической плёнки полиэтилентерефталата (ПЭТФ), увеличивающей электропроводность этой плёнки на 7-8 порядков, что обусловлено появлением протонной проводимости в микроканалах [26].

ЛИТЕРАТУРА

1. Engel, R. Synthesis of carbon-phosphorus bonds, 2nd ed./ R. Engel, J.L.I. Cohen // CRC Press: Boca Raton. – 2004. – Vol. 690. – P. 2388-2406.
2. Montchamp, J. - L., Recent advances in phosphorus-carbon bond formation: synthesis of H-phosphinic acid derivatives from hypophosphorous compounds / J. - L. Montchamp // J. Organomet. Chem. – 2005. – Vol. 690. – P. 2388-2406.
3. Ananikov, V. P. Topics in Organometallic Chemistry / V. P. Ananikov, M. Tanaka // Springer, Heidelberg – 2013. – Vol. 43 – P. 145-201.
4. Трофимов, Б. А. Системы элементный фосфор - сильные основания в синтезе фосфорорганических соединений / Б. А. Трофимов, Т. Н. Рахматулина, Н.К. Гусарова, С.Ф. Малышева // Успехи химии. – 1991. – Т. 60. – № 12. - С. 2619-2632.
5. Милюков, В. А. Органическая химия элементарного фосфора / В.А. Милюков, Ю.Г. Будникова, О.Г. Синяшин // Успехи химии. – 2005. – Т. 74 – С. 859-885.
6. Budnikova, Yu. H. "Green" ways of phosphorus compounds preparation / Yu. H. Budnikova, S. A. Krasnov, T. V. Graznova, A. P. Tomilov, V. V. Turigin, I. M. Magdeev, O. G. Sinyashin // Phosphorus, Sulfur, and Silicon. – 2008. – Vol. 183. – P. 513-518.

7. Trofimov, B. A. Elemental phosphorus in strongly basic media as phosphorylating reagent: a dawn of halogen-free 'green' organophosphorus chemistry / B. A. Trofimov, N. K. Gusarova // *Mendeleev Commun.* – 2009. – Vol. 19. – P. 295-302.
8. Caporali, M. P₄ Activation by Late-Transition Metal Complexes / M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini // *Chem. Rev.* – 2010. – Vol. 110. – № 7. – P. 4178-4235.
9. Scheer, M. P₄ Activation by Main Group Elements and Compounds / M. Scheer, G. Balazs, A. Seitz // *Chem. Rev.* – 2010. – Vol. – 110. – № 7. – P. 4236-4256.
10. Gusarova, N. K. Novel general halogen-free methodology for the synthesis of organophosphorus compounds / N. K. Gusarova, S. N. Arbuzova, B. A. Trofimov // *Pure Appl Chem* – 2012. – Vol. – 84. – P. 439-459.
11. Hartley F.R. The chemistry of organophosphorus compounds. Vol. 1, Primary, secondary and tertiary phosphines, polyphosphines and heterocyclic organophosphorus(III) compounds // Wiley: Chichester. – 1990. – 739 pp.
12. Malysheva, S. F. Synthesis of Tris(2-pyridyl)phosphine from Red Phosphorus and 2-Bromopyridine in the CsF–NaOH–DMSO Superbasic System / S. F. Malysheva, A. O. Korocheva, N. A. Belogorlova, A. V. Artem'ev, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov // *Doklady Akademii Nauk.* – 2012. – V. 445. – N 6. – P. 637-638.
13. Gusarova, N. K. Reaction of Vinylpyridines with Active Modifications of Elemental Phosphorus in KOH/DMSO / N. K. Gusarova S. I. Shaikhudinova T. I. Kazantseva B. G. Sukhov V. I. Dmitriev L. M. Sinegovskaya Yu. V. Smetannikov N. P. Tarasova B. A. Trofimov // *Chemistry of Heterocyclic Compounds* – 2001. – V. 37. – P. 576-580.
14. Trofimov, B. A. Elemental phosphorus–strong base as a system for the synthesis of organophosphorus compounds / B. A. Trofimov, T. N. Rakhmatulina, N. K. Gusarova, S. F. Malysheva // *Russ. Chem. Rev.* – 1991 – V. 60 – 1360.
15. Trofimov, B. A. Elemental phosphorus in strongly basic media as phosphorylating reagent: a dawn of halogen-free 'green' organophosphorus chemistry / B. A. Trofimov, N. K. Gusarova // *Mendeleev Commun.* – 2009 – V. 19 – P. 295-302.
16. Kuimov, V. A. The reaction of red phosphorus with 1-bromonaphthalene in the KOH–DMSO system: Synthesis of tri(1-naphthyl)phosphane / V. A. Kuimov, S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, T. I. Vakul'skaya, S. S. Khutsishvili, B. A. Trofimov // *Heteroatom Chem.* – 2011. – V. 22. – P. 198-203.
17. Malysheva, S. F. PCl₃- and organometallics-free synthesis of tris(2-picolyl)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.

18. B. A. Trofimov, S. I. Verkhoturova, V. L. Mikhailenko, T. I. Kazantseva, S. N. Arbuzova, A. A. Tatarinova, L. V. Klyba, N. K. Gusarova. *Russ. J. Gen. Chem.* 78, 1816 (2008);
19. B. A. Trofimov, N. K. Gusarova, S. I. Verkhoturova, V. L. Mikhailenko, T. I. Kazantseva, S. N. Arbuzova, O. N. Kazheva, G. G. Alexandrov, O. A. D'yachenko. *Dokl. Chem.* 427, 164 (2009);
20. B. A. Trofimov, N. K. Gusarova, S. I. Verkhoturova, V. L. Mikhailenko, T. I. Kazantseva, S. N. Arbuzova. *Russ. J. Gen. Chem.* 79, 2453 (2009).
21. Трофимов, Б. А. Реакции элементарного фосфора с электрофилами в сверхосновных системах. IV. Взаимодействие красного фосфора со стиролом / Б. А. Трофимов, С. Ф. Малышева, Т. Н. Рахматулина, А. В. Гусаров, Н. К. Гусарова // *ЖОХ.* – 1991. – Т. 61. – № 9. – С. 1955-1958.
22. (f) N. K. Gusarova, S. F. Malysheva, N. A. Belogorlova, A. V. Artem'ev, V. A. Kuimov, B. A. Trofimov. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 186, 98 (2011).
23. B. A. Trofimov, S. F. Malysheva, T. N. Rakhmatulina, A. V. Gusarov, N. K. Gusarova. *Zh. Obshch. Khim.* 61, 1955 (1991), *Chem. Abstr.* 116, 106397 (1992).
24. Трофимов, Б. А. Реакции красного фосфора и фосфина с электрофилами в сверхосновных системах X. Фосфорилирование 2-винилпиридина элементарным фосфором и фосфином в системе КОН – ДМСО / Б. А. Трофимов, С. И. Шайхудинова, В. И. Дмитриев, К. В. Непомнящих, Т. И. Казанцева, Н. К. Гусарова // *ЖОХ.* – 2000. – Т. 70. – № 1. – С. 43-48.
25. Трофимов Б. А. Фосфорилирование 4-винилпиридина элементарным фосфором в системе КОН-диметилсульфоксид / Б. А. Трофимов, В. И. Дмитриев, Т. И. Казанцева, С. И. Шайхудинова, С. Ф. Малышева, М. В. Сигалов, Н. К. Гусарова // *ЖОХ.* – 1990. – Т. 60. – № 9. – С. 2174-2175.
26. Sukhov, B. G. Electroconducting properties infusion for dielectric track membrane by means novel phosphorus-containing proton-conducting ionic liquids impregnation / B. G. Sukhov, N. M. Gogoleva, A. N. Chesnokova, S. D. Maksimenko, N. A. Ivanov, V. L. Paperny, S. F. Malysheva, N. A. Belogorlova, V. A. Kuimov, Yu. I. Litvintsev, T. V. Kon'kova // *AIP Conference Proceedings* – 2019. – N. 1 – P. 040003(1) – 040003(5).
27. Литвинцев, Ю.И. Синтез фосфорилированных пирииднов и имидазолов на основе элементарного фосфора. [текст]: дис. ...канд. хим. наук: 02.00.08: защищена 15.09.20: утв. 01.02.21 / Литвинцев Юрий Игоревич. – Иркутск, 2020. – 142 с. – Библиогр.: с. 112-142.