**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ**

**ІНСТИТУТ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ**

**САВАТЄЄВ**

**ОЛЕКСАНДР СЕРГІЙОВИЧ**

УДК 546.18 + 547.745 + 547.781 + 547.15

# Р,Р- ТА Р,N-БІДЕНТАТНІ ФОСФІНОВІ ЛІГАНДИ ДЛЯ МЕТАЛОКОМПЛЕКСНОГО КАТАЛІЗУ

02.00.03 – органічна хімія

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

**Київ – 2016**

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у відділі хімії фосфороорганічних сполук Інституту органічної хімії НАН України

**Науковий керівник**: доктор хімічних наук
**КОСТЮК ОЛЕКСАНДР МИКОЛАЙОВИЧ**
Інститут органічної хімії НАН України, м. Київ,
завідувач відділу хімії фосфороорганічних сполук

**Офіційні опоненти**: доктор хімічних наук, професор
**БРОВАРЕЦЬ ВОЛОДИМИР СЕРГІЙОВИЧ**
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
м. Київ, завідувач відділу хімії біоактивних азотовмісних гетероциклічних основ

доктор хімічних наук, професор
**ТОЛМАЧОВ АНДРІЙ ОЛЕКСІЙОВИЧ**
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
м. Київ, головний науковий співробітник

Захист відбудеться « 21 » січня 2016 р. о $14^{00}$ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.217.01 в Інституті органічної хімії НАН України за адресою: 02094, м. Київ, вул. Мурманська, 5, факс (044) 573-26-43

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту органічної хімії НАН України.

Автореферат розісланий «____» грудня 2016 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
доктор хімічних наук, професор В.Ю. Пашинник

# ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Комплекси перехідних металів із P,P- та P,N-лігандами широко застосовуються як ефективні каталізатори в реакціях крос-сполучення, полімеризації, гідроформілювання, алкілування та багатьох інших. Відомо, що електронозбагачені ліганди сприяють окиснювальному приєднанню субстрата до атома металу комплексу, що підвищує його каталітичну активність. Тому одним із напрямків, що інтенсивно розвивається в останні роки є створення фосфінових лігандів, які містять об'ємні електронодонорні замісники. Незважаючи на те, що пірольне кільце відноситься до електронозбагачених гетероциклів, P,N-гібридних лігандів на його основі в літературі відомо досить мало. Тому актуальним є розширення спектру піроловмісних фосфінових лігандів та дослідження властивостей як самих лігандів, так і їх комплексів з металами.

Серед розмаїття фосфіно-фероценових лігандів відомо небагато фероценів з гетероциклічними замісниками біля атома фосфору. Але наявність гетероциклічного фрагменту в молекулі фосфіно-фероцену може в значній мірі впливати на його електронні та координаційні властивості і, зрештою, підсилювати каталітичну ефективність. Тому, актуальною задачею є розробка зручних методів синтезу нових фосфінових та гібридних P,N-лігандів на основі піролів, формамідинів, фероценів та $\lambda^3$-фосфініну, дослідження їх будови, хімічних та каталітичних властивостей з метою створення нових ефективних каталізаторів низки важливих для тонкої органічної хімії процесів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконувалась в рамках бюджетної науково-дослідної теми відділу фосфороорганічних сполук Інституту органічної хімії НАН України «Функціонально заміщені фосфоровмісні ліганди: синтез та застосування в металокомплексному каталізі» (2012-2016 рр., № держреєстрації 0112U00014).

**Мета і задачі дослідження.** Метою роботи є синтез нових дифосфінових або P,N-гібридних лігандів на основі піролів, формамідинів, фероценів та $\lambda^3$-фосфініну та дослідження каталітичної активності комплексів даних сполук із перехідними металами в реакціях крос-сполучення та полімеризації. Для досягнення поставленої мети необхідно було розв'язати наступні завдання:

- розробити ефективний метод введення формільної групи у пірольний цикл, що містить фосфіновий фрагмент;
- дослідити взаємодію формамідинів із фосфорилюючими реагентами;
- дослідити можливість введення об'ємних або гетероциклічних фосфінових фрагментів в молекули фероценів;
- розробити зручний метод відновлення доступних функціоналізованих $\lambda^5$-фосфінінів до відповідних $\lambda^3$-фосфінінових лігандів;

*Об'єкт дослідження* – P,P- та P,N-бідентатні ліганди.

*Предмет дослідження* – синтез та будова нових P,P- та P,N-бідентатних лігандів, модифікованих об'ємними електронодонорними або гетероциклічними замісниками; дослідження каталітичної активності паладієвих або платинових комплексів синтезованих лігандів в реакціях крос-сполучення та полімеризації.

*Методи дослідження* – хімічний синтез, ЯМР спектроскопія на ядрах $^{1}H$, $^{13}C$, $^{31}P$, $^{19}F$, мас-спектроскопія, рентгено-структурний аналіз.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Синтезовано та детально досліджено низку раніше невідомих бідентатних фосфінових лігандів з P,P- та P,N-координаційними центрами на основі піролів, формамідинів, фероценів та $\lambda^3$-фосфініну.

Розроблено доступний метод віцинального введення формільної групи у молекули фосфінопіролів із застосуванням оригінального формілюючого реагенту димера Альдера, що дозволяє отримувати широкий спектр 3,4-фосфіноальдегідів на основі пірольного циклу – ключових речовин для синтезу бідентатних P,N-лігандів. Вперше застосовано гексаметилтриамід фосфору для відновлення селенідів фосфінів до фосфінів в присутності карбонільної групи.

Отримано та досліджено нові фосфіно-фероценові ліганди, що містять об’ємні та гетероциклічні замісники біля атома фосфору на основі піролу, імідазолу та бензазафосфолу.

Запропоновано новий оригінальний підхід до N-фосфорильованих формамідинієвих солей взаємодією формамідинів з дифенілхлорофосфіном в присутності трифлату натрію або з біс(диалкіламіно)фосфеній трифлатом. При обробці цих солей гексаметидисилазанідом натрію утворюються транзитні карбени, які зазнають 1,2-фосфорного зсуву з утворенням C-фосфорильованих формамідинів.

Розроблено зручний метод синтезу N–фосфорильованих формамідинів при взаємодії димера Альдера з ди(*трет*-бутил)амінофосфіном. Вивчено механізм реакції та показано, що первинна атака димера Альдера відбувається за атомом фосфору з утворенням дикатіонової солі, яка при депротонувані перегруповується в кінцевий продукт.

Знайдено новий зручний метод синтезу $\lambda^3$-фосфінінів відновленням відповідних $\lambda^5$-фосфінінів, методи синтезу яких достатньо розроблені завдяки застосуванню реакції електроциклізації фосфагексатриєнів.

**Практичне значення одержаних результатів.** Розроблений метод отримання віцинальних піроловмісних альдегідофосфінів відкриває модульний підхід до синтезу низки нових гібридних P,N-лігандів. На основі реакції депротонування N-фосфорильованих формамідинієвих солей розроблено препаративний метод отримання C-фосфорильованих формамідинів, що створює можливості для синтезу нового типу бідентатних P,N-лігандів. В результаті вивчення хімічних властивостей синтезованих $\lambda^5$-фосфінінів було розроблено зручний метод отримання функціоналізованих похідних $\lambda^5$-фосфінінів, які, після перетворення в $\lambda^3$-фосфініни, можуть бути використані для створення нових дифосфінових чи гібридних P,N-лігандів.

Показано, що нові фосфіно-фероценові ліганди з об’ємними або гетероциклічними замісниками біля атома фосфору проявляють високу каталітичну активність в реакціях Судзукі-Міяура та Соногашири, а також в реакції полімеризації етилену.

**Особистий внесок здобувача.** Систематизація літературних даних, експериментальна частина роботи, узагальнення одержаних результатів, аналіз спектральних даних та встановлення будови отриманих сполук виконані особисто здобувачем. Постановка завдання дослідження та обговорення результатів виконано

разом із науковим керівником д. х. н., зав. від. О.М. Костюком, окремих етапів роботи разом із к. х. н., ст. наук. співр. О.О. Чайковською та к. х. н., пров. наук. співр. А.П. Марченком. Рентгено-структурні дослідження виконані у співпраці із к. х. н. Ю.Г. Власенком та проф. М. Нігером (Гельсінкі, Фінляндія). Дослідження каталітичної активності комплексів металів в реакціях крос-сполучення проведено у співпраці із проф. Ж.-К. Ірсо (Діжон, Франція), а в реакціях полімеризації – із проф. М.Ф. Віейрою Маркес (Ріо-де-Жанейро, Бразилія).

**Апробація результатів дисертації.** Результати роботи були представлені та доповідались на XXIII Українській конференції з органічної хімії (Чернівці, 2013 р.), VII Науковій міжнародній конференції з хімії «Київ-Тулуза» (Київ, 2013 р.).

**Публікації.** За темою дисертаційної роботи опубліковано 5 статей у провідних наукових міжнародних журналах, 2 тези доповідей на конференціях, а також отримано 1 патент України.

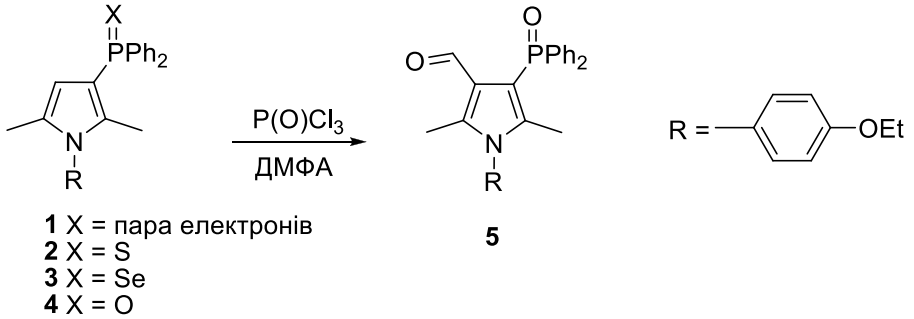
**Обсяг і структура дисертації.** Дисертаційна робота викладена на 160 сторінках і складається із вступу, трьох розділів, висновків, переліку використаних джерел (102 найменувань), містить 24 рисунки, 131 схем та 13 таблиць. Перший розділ (літературний огляд) присвячений застосуванню в металокомплексному каталізі лігандів, що містять P та N донорні атоми. Другий розділ присвячено синтезу, дослідженню будови $\lambda^3$-фосфінінів, P,N- та P,P-бідентатних лігандів та вивченню каталітичної активності їх комплексів із перехідними металами в реакціях крос-сполучення. Третій розділ вміщує методики синтезу та дані про фізико-хімічні властивості отриманих сполук.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

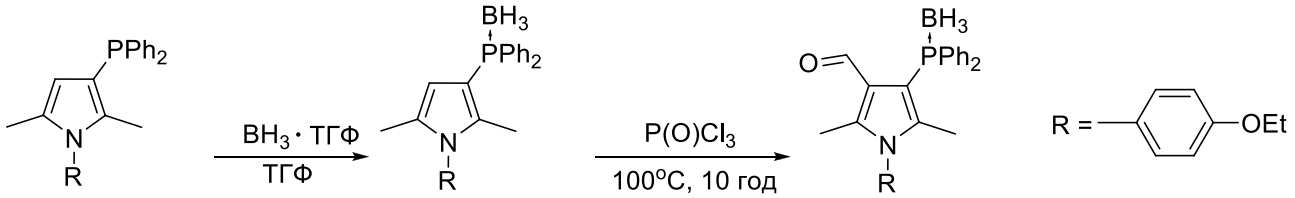
## БІДЕНТАТНІ P,N-ЛІГАНДИ НА ОСНОВІ ПІРОЛУ, C- АБО N-ФОСФОРИЛЬОВАНИХ ФОРМАМІДИНІВ ТА P,P-ФЕРОЦЕНОВІ ЛІГАНДИ

### Формілювання піролілфосфінів

З метою розробки ефективного метода отримання віцинальних піроловмісних фосфіноальдегідів нами було досліджено реакцію формілювання фосфорильованих піролів із використанням ряду формілюючих реагентів. Встановлено, що формілювання сполук **2-4** в умовах реакції Вільсмеєра-Хаака протікає в жорстких умовах довготривалого кип'ятіння в диметилформаміді та приводить до утворення фосфорильованого формілпіролу **5** із виходами 35-75%, незважаючи на характер гетероатома біля атома фосфору. Формілювання дифенілпіролілфосфіну **1** супроводжується окисненням атома фосфору і також приводить до утворення сполуки **5**.

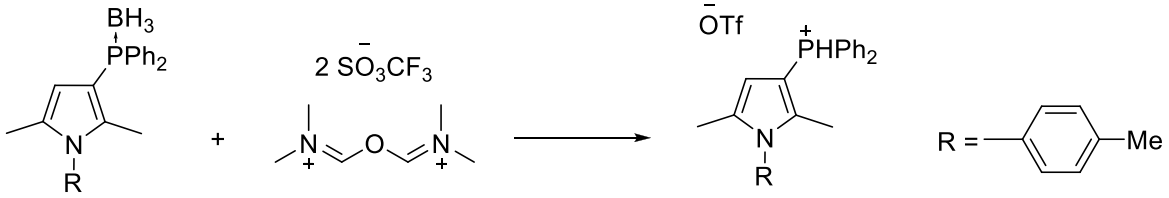


Для захисту фосфіногрупи при формілюванні, піролілфосфін **1** був перетворений в борановий комплекс **6**, але його формілювання протікає із значним осмоленням і не може бути використано для препаративного отримання піроловмісних фосфіноальдегідів.



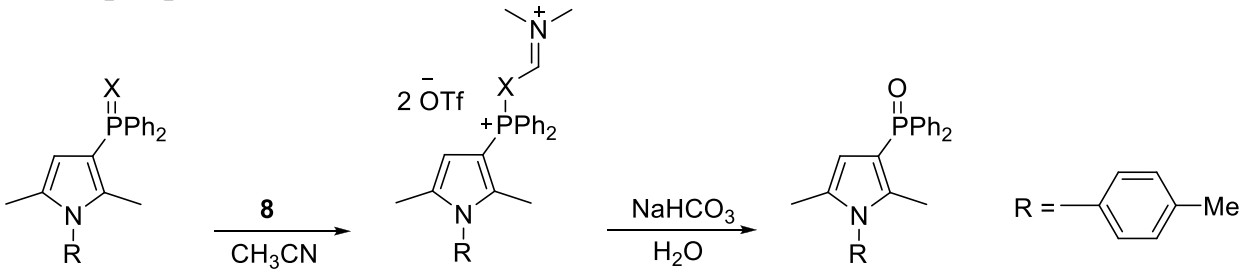

**1** **6** **7**

Нами було досліджено формілювання фосфорильованих піролів оригінальним формілюючим реагентом – димером Альдера **8**. Так, виявилося, що взаємодія боранового комплексу **9** із димером Альдера **8** при кімнатній температурі не приводить до формілювання пірольного циклу, а відбувається перетворення біля атома фосфору з утворенням фосфонієвої солі **10**.




**9** **8** **10**

Взаємодія сполук **11** та **12** із димером Альдера **8** при кімнатній температурі також відбувається не за пірольним циклом, а за атомами сірки чи оксигену з утворенням фосфонієвих солей **13** та **14** відповідно, лужний гідроліз яких дає вихідний фосфінооксид **11**.

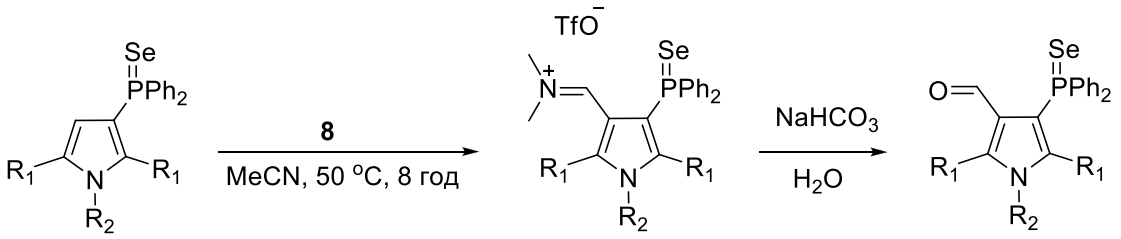



**11 X** = O
**12 X** = S

**13**: X = O
**14**: X = S

**11**

Ми встановили, що тільки використання фосфіноселенідів приводить до атаки димера Альдера **8** за нуклеофільним атомом вуглецю піролу. Так, при реакції селенідів **15а-в** із димером Альдера **8** електрофільна атака відбувається селективно по пірольному циклу із утворенням сполук **16а-в**. Лужний гідроліз солей **16а-в** приводить до фосфорильованих альдегідів **17а-в** з виходами 36-57%.

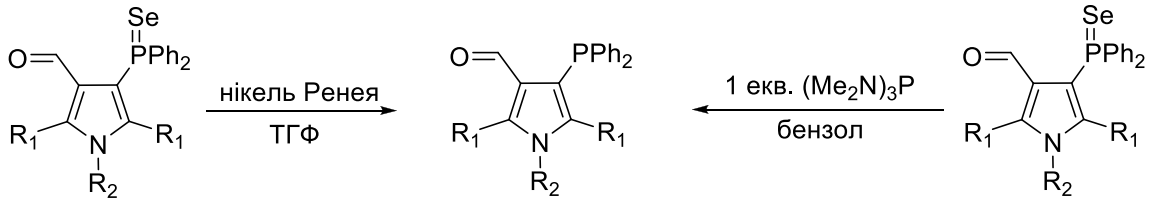



**15а-в** **16а-в** **17а-в**

**а**: $R_1$ = Me, $R_2$ = *p*-$MeC_6H_4$;
**б**: $R_1$ = Me, $R_2$ = Bn;
**в**: $R_1$ = H, $R_2$ = *t*-Bu

Сполуки **17а-в** є стабільними до дії повітря кристалічними речовинами, їх будова підтверджена мас-спектрами, набором методів ЯМР спектроскопії та рентгено-структурним дослідженням. Так, в спектрах ЯМР $^{31}$P спостерігались сателіти у вигляді дублетів із КССВ $^{1}J_{PSe}$ = 692-720 Гц.

Фосфороселеноїльні групи сполук **17а,б** були відновлені нікелем Ренея за кімнатної температури до очікуваних фосфіноальдегідів **18а,б**. Крім того, на прикладі сполук **17а** та **17в**, нами вперше було застосовано гексаметилтриамід фосфору для відновлення фосфороселеноїльної групи в присутності карбонільної групи, в результаті чого з високими виходами було отримано фосфіни **18а** та **18в**.

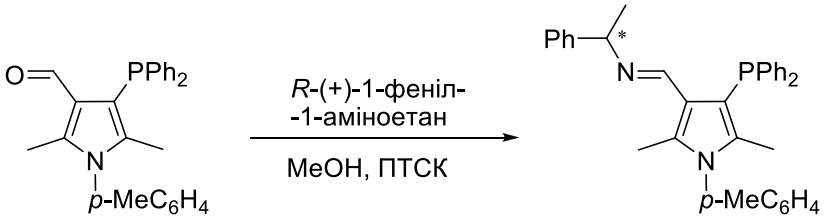



**17а,б** **18а-в** **17а,в**

**а**: $R_1$ = Me, $R_2$ = *p*-$MeC_6H_4$;
**б**: $R_1$ = Me, $R_2$ = Bn;
**в**: $R_1$ = H, $R_2$ = *t*-Bu

Фосфіноальдегіди **18а-в** стабільні до дії повітря кристалічні речовини; їх будова підтверджена набором методів ЯМР спектроскопії та мас-спектрами.

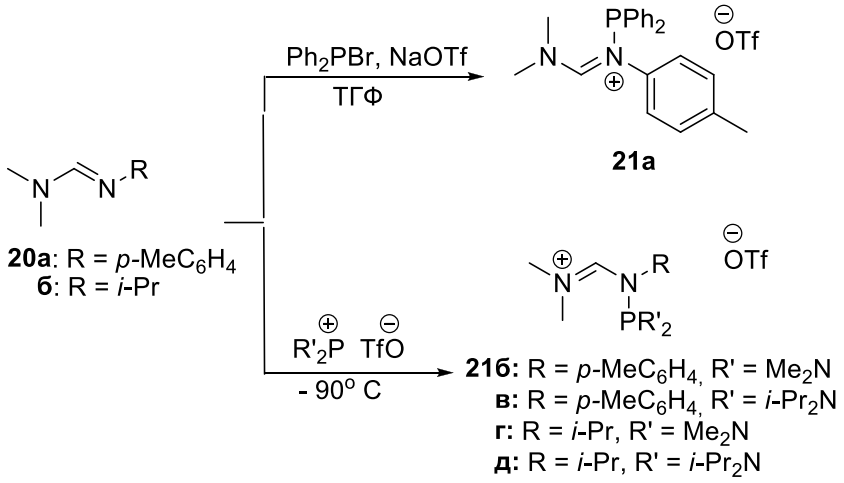
На основі фосфіноальдегіду **18а** кип'ятінням в метанолі із хіральним *R*-(+)-α-фенілетиламіном, нами було отримано імінофосфіновий ліганд **19** – перший представник класу P,N-гібридних піроловмісних лігандів.




**18а** **19**

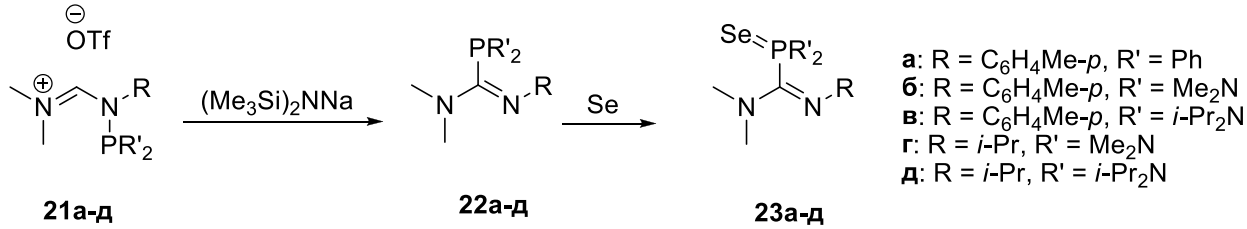
## Синтез C- та N- фосфорильованих формамідинів

*N*-фосфорильовані формамідинієві солі **21а-д** отримані нами взаємодією формамідинів **20а,б** із дифенілбромофосфіном в присутності трифлату натрію або із біс(диалкіламіно)фосфеній трифлатами.



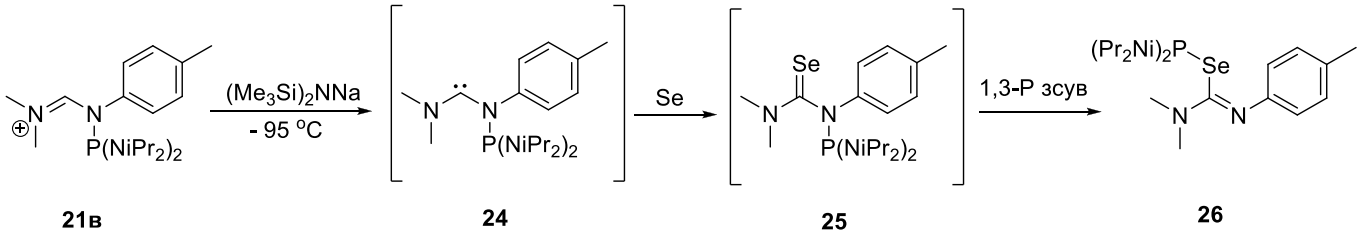

Сигнали ядер фосфору в спектрах ЯМР $^{31}$P імінієвих солей **21а-д** знаходяться в області 124,1-143,0 м. ч., а сигнали формамідинієвих протонів у спектрах ПМР – в області 7,51-8,03 м. ч., в більш слабкому полі, порівняно із вихідними формамідинами.

Ми показали, що депротонування солей **21а-д** гексаметилдисалазанідом натрію приводить до утворення *С*-фосфорильованих формамідинів **22а-д** із виходами 58-73%.




Сполуки **22а-д** були окиснені елементарним селеном із утворенням селенідів **23а-д**, будову котрих було підтверджено набором методів спектроскопії ЯМР. В спектрах ЯМР $^{31}$P селенідів **23а-д** спосерігаються сателіти низької інтенсивності із КССВ $^{1}J_{PSe}$ = 744-756 Гц, що є характерною ознакою для сполук із подвійним зв'язком P = Se.

Моніторинг за спектрами ЯМР $^{31}$P реакції депротонування формамідінієвої солі **21в** гексаметилдисилазанідом натрію за температури -95°C показав, що в реакційній суміші спостерігався сигнал із хімічним зсувом 88 м. ч., який був віднесений до карбену **24**, що є підтвердженням карбенового шляху утворення *С*-фосфорильованих формамідинів.




Коли ж депротонування солі **21в** провели в присутності еквімолярної кількості селену, нами було виділено сполуку **26**, що утворюються із селону **25** в результаті 1,3-фосфорного зсуву. Її будову було підтверджено за допомогою спектрів ЯМР та рентгено-структурного аналізу. В спектрі ЯМР $^{31}$P сполуки **26**, на додачу до основного сигналу із хімічним зсувом 107,9 м. ч., спостерігались сателіти низької

інтенсивності із КССВ $^1J_{PSe}$ = 240 Гц, що свідчить про наявність одинарного зв'язку фосфор-селен.

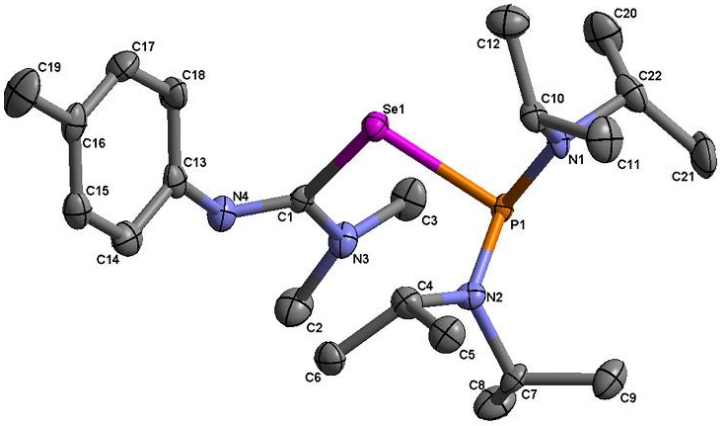
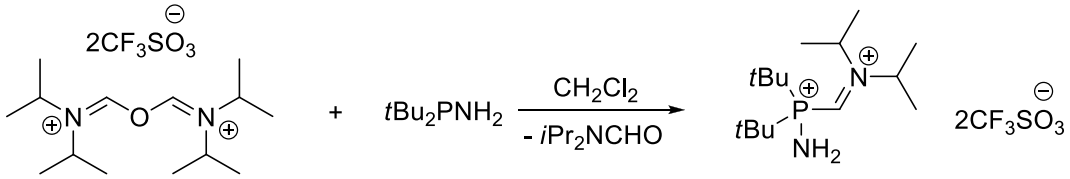



Рис. 1. Структура сполуки **26**

Аміно(диорганіл)фосфіни – нестійкі сполуки, схильні до димеризації в результаті елімінування молекули аміаку. Проте їх можна стабілізувати введенням об'ємних замісників до атома фосфору. З метою отримання *N*-фосфорильованих формамідинів, ми дослідили взаємодію димера Альдера **27** із аміно-ди(*трет*-бутил)фосфіном **28**. В результаті, нами було отримано дикатіонну сіль **29**, будову якої підтверджено набором методів ЯМР спектроскопії та рентгено-структурним дослідженням.




**27** **28** **29**

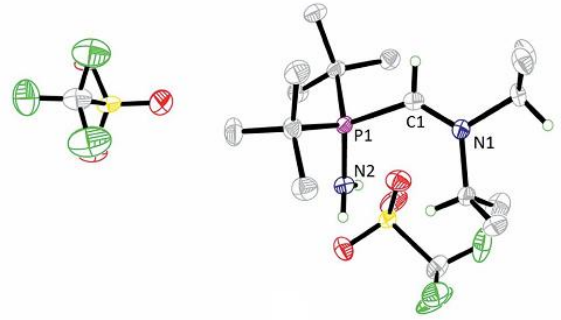
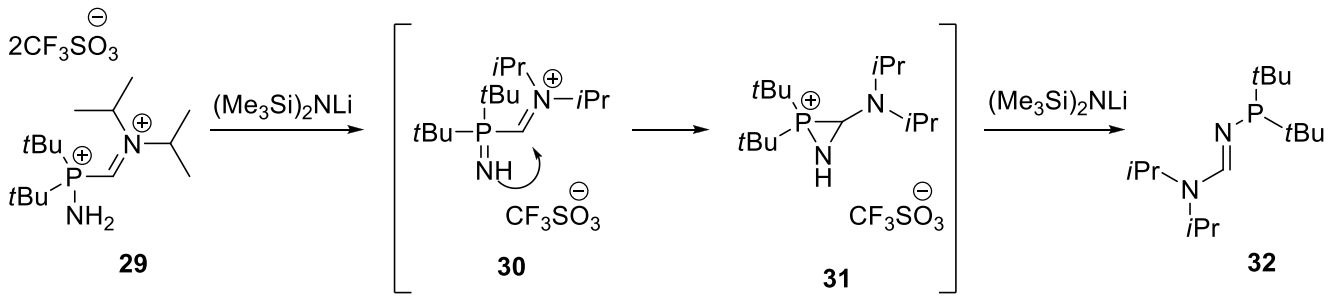
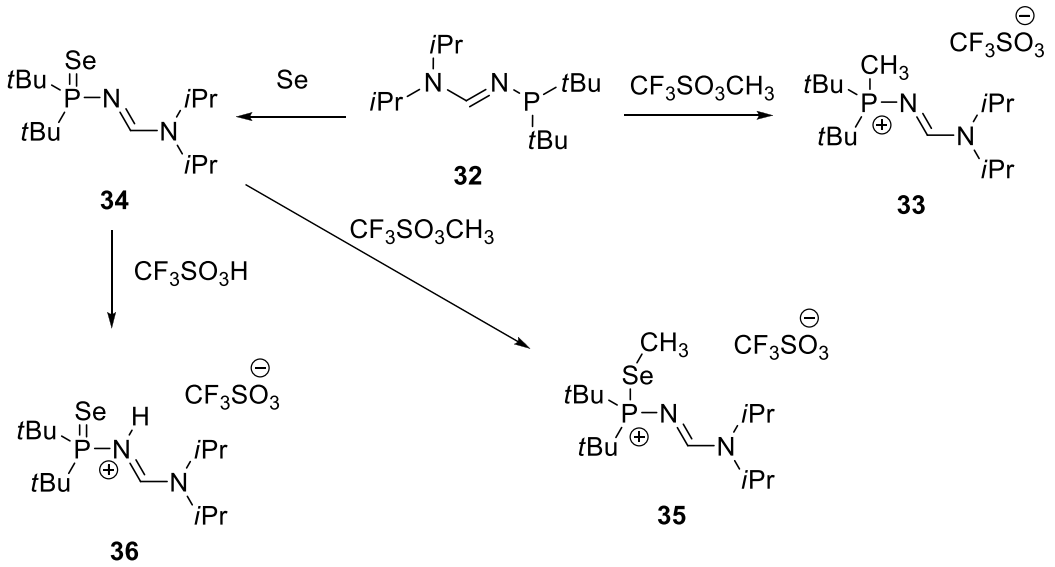



Рис. 2. Структура сполуки **29**

При депротонуванні солі **29** двома еквівалентами гексаметилдисилазаніду літію, відбулося утворення фосфаму **32**. Механізм даного перетворення було встановлено експериментально. При взаємодії солі **29** із першим еквівалентом основи утворюється імінофосфін **30**, який в результаті нуклеофільної атаки на карбокатіонний центр, перетворюється у фосфонійазиридин **31**. Депротонування фосфонійазирідину **31** другим еквівалентом основи приводить до розщеплення зв′язку P-C з утворенням фосфаму **32**.



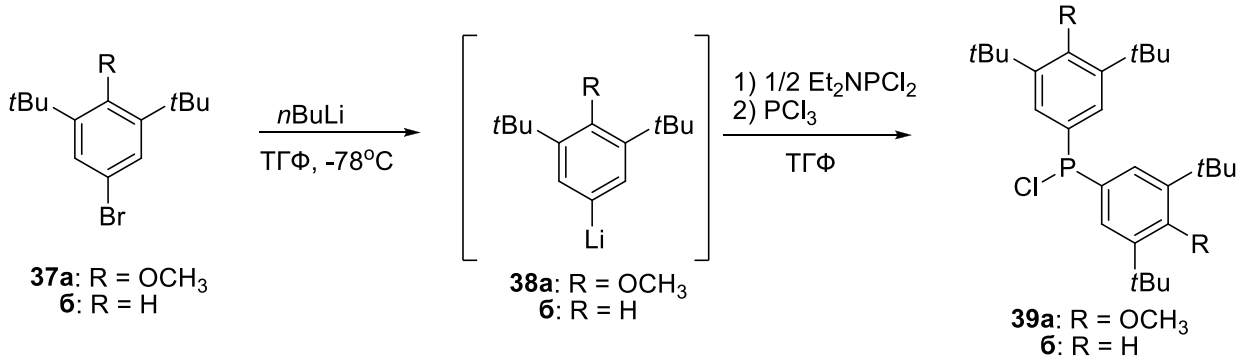

Ми дослідили деякі хімічні властивості фосфаму **32** і показали, що *N*-фосфанілформамідин **32** алкілюється метилтрифлатом лише за атомом фосфору із утворенням фосфонієвої солі **33**. Алкілування селеніду **34** метилтрифлатом відбувається за атомом селену (сполука **35**), а протонування – за $sp^2$-гібридизованим атомом нітрогену (сполука **36**).



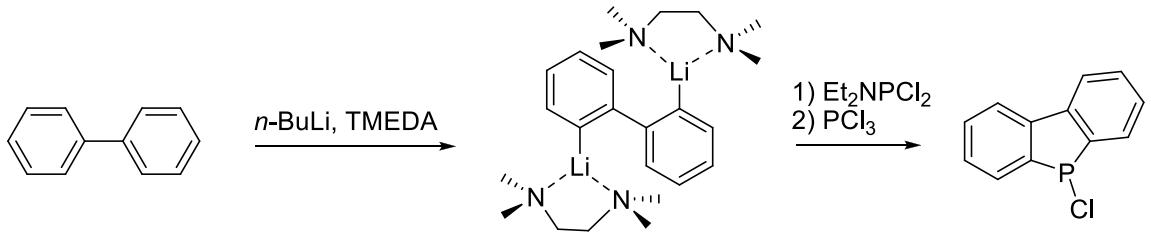

## Синтез P,P-бідентатних фосфіно-фероценових лігандів

Для отримання фосфінофероценів з об'ємними замісниками біля атома фосфору нами розроблено методи синтезу хлорофос фінів **39а**,**б**, **42**.

Так, літіюванням арилбромідів **37а,б** та послідовною взаємодією солей **38а,б** із N,N-диетиламідодихлорофосфіном, а потім із трихлоридом фосфору було синтезовано хлорофосфіни **39а,б** із виходами 94% та 77%, відповідно.



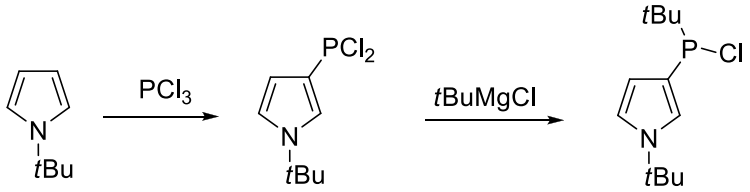

Циклічний хлорофосфін **42** було отримано з виходом 75% через утворення кристалічної пірофорної солі **41** та її послідовну взаємодію із N,N-диетиламідодихлорофосфіном та трихлоридом фосфору.




**40** **41** **42**

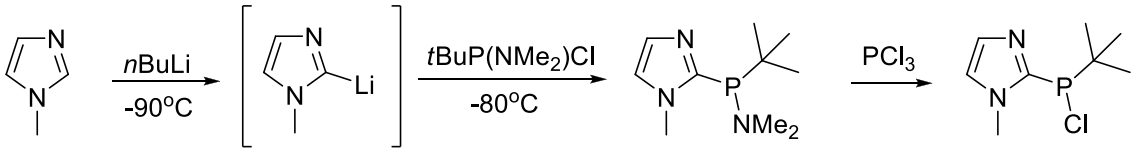
Для отримання фосфінофероценів із гетероциклічними замісниками біля атома фосфору ми синтезували низку гетарилхлорофосфінів **45**, **49**, **52** на основі пірольного, імідазольного та бензазафосфольного циклів.

Піроловмісний хлорофосфін **45** був отриманий нами з виходом 34% взаємодією 1-*трет*-бутилпірол-3-ілдихлорофосфіну **44** із *трет*-бутилмагній хлоридом.



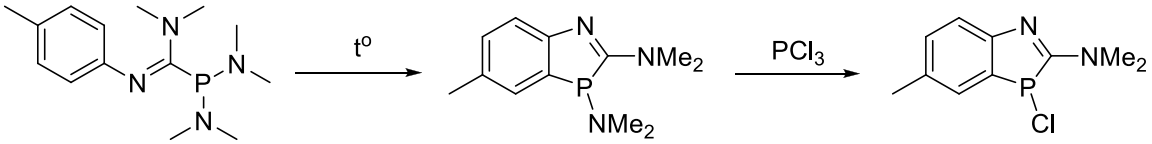

**43** **44** **45**

Хлорофосфін **49** на основі імідазольного циклу ми синтезували дією надлишку $PCl_3$ на амід **48**, який був отриманий в результаті взаємодії *трет*-бутил(дметиламіно)хлорофосфіну з літієвою сіллю *N*-метилімідазолу **47**.



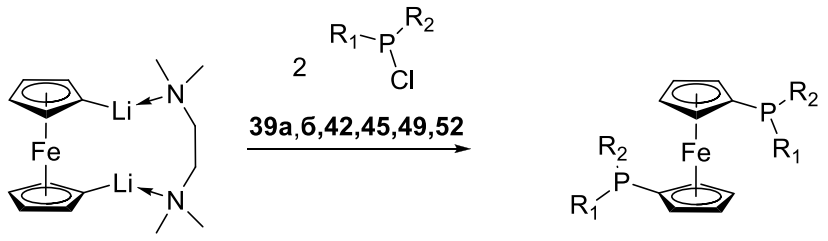

**46** **47** **48** **49**

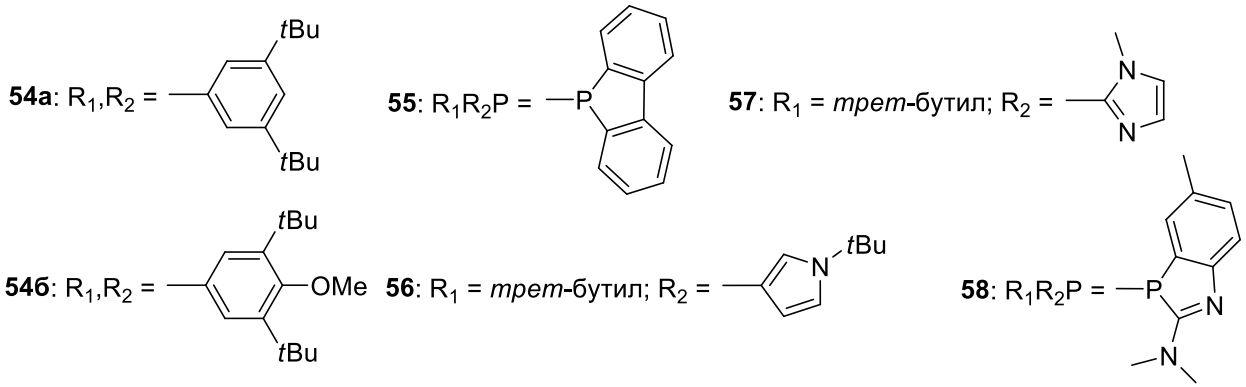
Нами, також, отримано з виходом 76% циклічний бензазафосфольний хлорофосфін **52** реакцією $PCl_3$ з амідоазафосфолом **51**, який утворюється при термічній циклізації сполуки **50**.




**50** **51** **52**

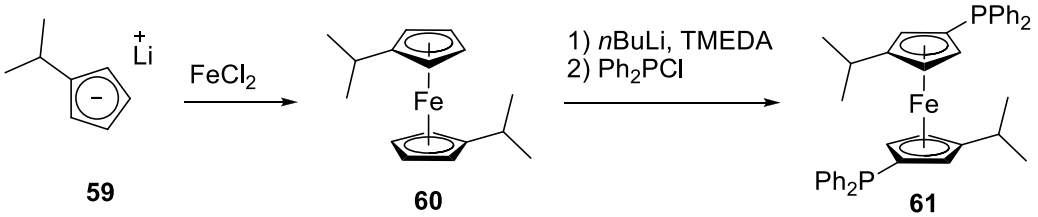
На основі отриманих хлорофосфінів **39а**,**б**, **42**, **45**, **49**, **52** з об'ємними та гетероциклічними замісниками біля атома фосфору реакцією із дилітієвою сіллю фероцену **53** нами синтезована низка нових бідентатних фосфінофероценових лігандів **54а,б-58** з виходами 21-75%.



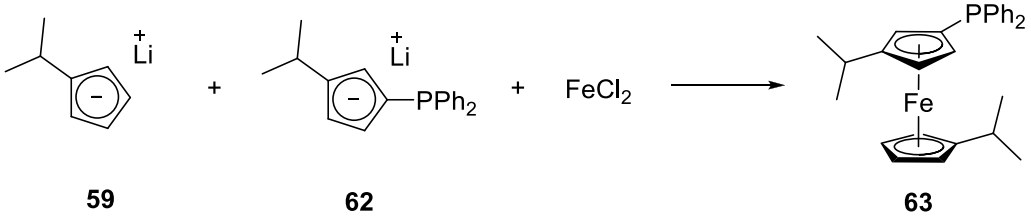




Згідно до літературних даних, введення об’ємних *трет*-бутильних замісників до фероценового ядра поліфосфінових лігандів, приводить до виникнення конформаційного контролю в даних сполуках. Проте, вплив *ізо*-пропільних груп на конформаційну жорсткість фосфінофероценів досліджений не був. Тому нами було отримано два представника фосфінофероценів з *ізо*-пропільними замісниками – сполуки **61**, **67**.

Ди(*ізо*-пропіл)фероцен **61** ми синтезували із виходом 25% послідовною реакцією двох еквівалентів *ізо*-пропілциклопентадієніду літію **59** із безводним хлоридом заліза, наступним літіюванням утвореного 1,1'-ди(*ізо*-пропіл)фероцену **60** *н*-бутиллітієм в присутності ТМЕДА і подальшою взаємодією із дифенілхлорофосфіном. На основі рентгено-структурного дослідження встановлено, що нами було виділено S,S-діастереомер сполуки **61**.

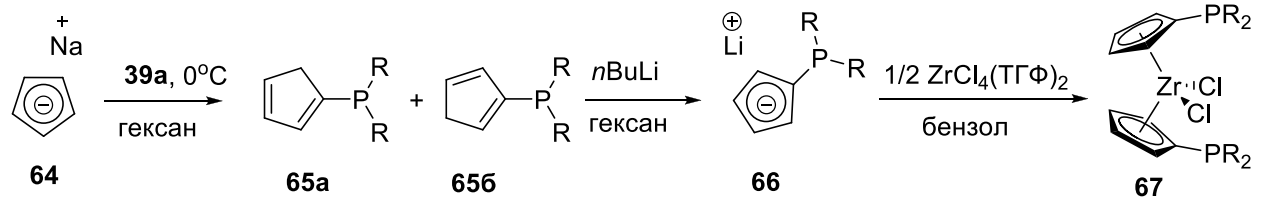



Нами, також, було отримано монодентатний фосфінофероцен **63**, на основі реакції метатезису літієвих солей циклопентадієнів **59** та **62** із хлоридом заліза.




Цирконоцени є надзвичайно ефективними каталізаторами полімеризації олефінів. Особливо перспективними, але малодослідженими, серед них є фосфіноцирконоцени з об’ємними замісниками біля атома фосфору, які

забезпечують стереоконтроль при полімеризації олефінів. Тому ми синтезували стерично ускладнений фосфіноцирконоцен **67**. Так, при фосфорилюванні циклопентадієніду натрію **64** хлорофосфіном **39а** була отримана суміш стабільних в атмосфері аргону циклопентадієнів **65а** та **65б**. При депротонуванні суміші сполук **65а** та **65б** *н*-бутиллітієм була одержана в індивідуальному вигляді сіль **66**. Фосфіноцирконоцен **67** отримали з виходом 94% взаємодією двох еквівалентів солі **66** із комплексом $ZrCl_4 \cdot (ТГФ)_2$.

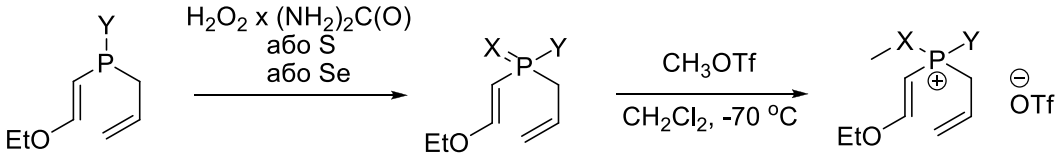



R = 3,5-ди(*трет*-бутил)феніл

## СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ $\lambda^5$-ФОСФІНІНІВ

$\lambda^3$-Фосфініни є перспективними, але малодослідженими та недоступними лігандами, на основі яких можуть бути створені нові типи полідентатних металокомплексних каталізаторів. Використовуючи вивчену раніше реакцію електроциклізації фосфагексатрієнів, нами отримано нові $\lambda^5$-фосфініни та досліджено їх хімічні властивості з метою розробки доступного методу перетворення $\lambda^5$-фосфінінів у $\lambda^3$-фосфініни.

Вихідні сполуки **68** та **69**, які одержано за допомогою низки стандартних перетворень, були окиснені комплексом перекис водню/сечовина, сіркою або селеном із утворенням стабільних п′ятивалентних похідних **70а-г**. Алкілуванням сполук **70а-г** метилтрифлатом в дихлорометані було отримано з високими виходами фосфонієві солі **71а-г**.

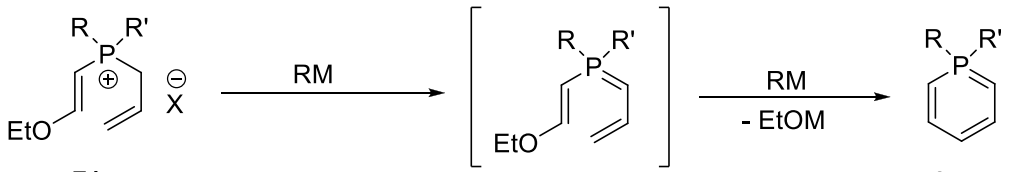



**68**: Y = $NMe_2$
**69**: Y = OMe

**70а**: X = O, Y = $OCH_3$
**б**: X = O, Y = $N(CH_3)_2$
**в**: X = S, Y = $N(CH_3)_2$
**г**: X = Se, Y = $N(CH_3)_2$

**71а**: X = O, Y = $OCH_3$
**б**: X = O, Y = $N(CH_3)_2$
**в**: X = S, Y = $N(CH_3)_2$
**г**: X = Se, Y = $N(CH_3)_2$

Для отримання $\lambda^5$-фосфінінів **72а-в,д** (вихід 62-82%) було проведено депротонування солей **71а-в,д** *трет*-бутилатом калію, *н*-бутиллітієм чи гексаметилдисилазанідом літію з подальшою електроциклізацією. Загалом, LiHMDS виявився універсальною основою для депротонування сполук **71а-в,д**. Проте, найвищий вихід (82%) $\lambda^5$-фосфініну **72д** вдалося досягти при використанні *трет*-бутилату калію для депротонування відповідної солі **71д**. В той же час, *н*-бутиллітій виявився непридатним для депротонування солі **71а** – сполуку **72а** було отримано лише із виходом 26%.




**71а-в,д** **72а-в,д**

**а**: R = $OCH_3$, R' = $OCH_3$, X = OTf
**б**: R = $OCH_3$, R' = $N(CH_3)_2$, X = OTf
**в**: R = $SCH_3$, R' = $N(CH_3)_2$, X = OTf
**д**: R = $N(CH_3)_2$, R' = $N(CH_3)_2$, X = Br

$\lambda^5$-Фосфініни **72а-в,д** – стабільні речовини. Їх будова підтверджена набором методів ЯМР спектроскопії, мас-спектрами, а сполуки **72а** ще й рентгено-структурним дослідженням.

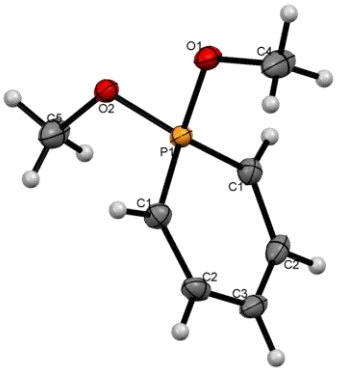
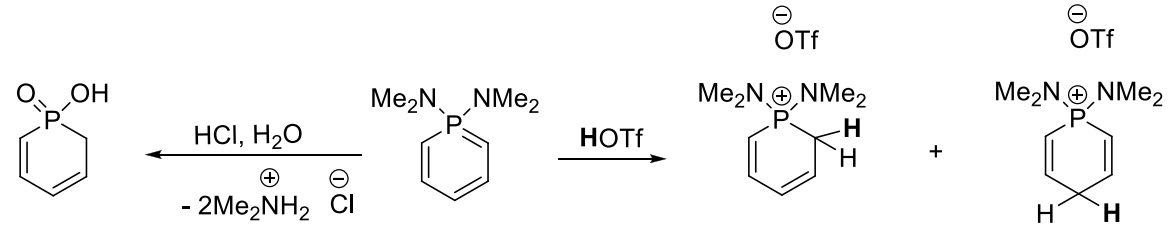



Рис. 3. Структура $\lambda^5$-фосфініну **72а**

Нами були досліджені деякі хімічні властивості отриманих $\lambda^5$-фосфінінів. Так, при взаємодії фосфіні ну **72д** з трифлатною кислотою відбувається утворення суміші фосфонієвих солей **73а** та **73б**, а в умовах кислого гідролізу легко утворюється циклічна кислота **74.**



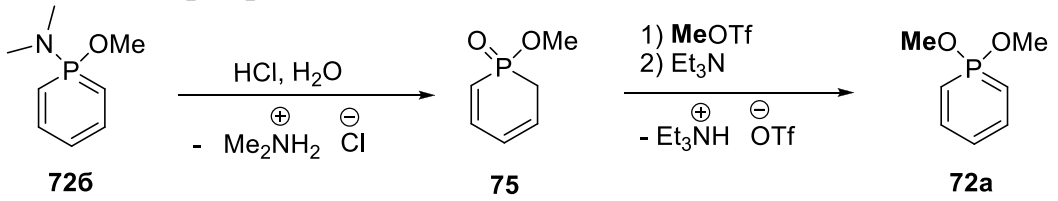

**74** **72д** **73а** **73б**

$^{31}P$ 30.5 м.ч.

55% 45%

$^{31}P$ 46.2 м.ч. $^{31}P$ 27.2 м.ч.

Аналогічно, при обробці фосфініну **72б** соляною кислотою, було отримано естер **75**, який при взаємодії із метилтрифлатом із подальшим депротонуванням триетиламіном дає фосфінін **72а**.

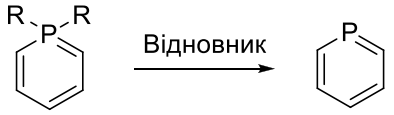



**72б** **75** **72а**

$^{31}P$ 58.1 м.ч. $^{31}P$ 35.3 м.ч. $^{31}P$ 73.7 м.ч.

Таким чином, фосфінін **72д** виявився чутливим до дії електрофільних реагентів, проте стабільним до нуклеофільних. Так, він не взаємодіє із метилатом натрію навіть при тривалому нагріванні в запаяній ампулі.

Для відновлення атома фосфору в $\lambda^5$-фосфінінах **72а**,**д**, ми дослідили ряд відновлюючих реагентів.




**72а**: R = OMe;
**д**: R = $NMe_2$

**76**

| № | Субстрат | Відновник | T, °C | Розчинник | Вихід, % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | **72а** | $LiAlH_4$ (1.06 екв.) | 35 | $Et_2O$ | 15 |
| 2 | **72а** | $LiAlH_4/Me_3SiCl$ (3.6 екв.) | 35 | ТГФ | 72[a] |
| 3 | **72д** | DIBAL-H (2.9 екв.) | к. т. | - | 86 |

[a] Конверсія вихідного фосфініну згідно із спектром ЯМР $^{31}P$ реакційної суміші.

Відновлення фосфініну **72а** за допомогою літійалюмогідриду в етері дозволило отримати фосфабензол **76** із низьким виходом. В той же час, взаємодія фосфініну **72а** з композицією $LiAlH_4$ / $Me_3SiCl$ відбувається значно повільніше порівняно із $LiAlH_4$ та вимагає періодичного додавання нових порцій реагенту до реакційної суміші, хоча ступінь конверсії при цьому досить високий (72%). Ми встановили, що найкращим реагентом для відновлення $\lambda^5$-фосфінінів до $\lambda^3$-фосфінінів є ди(*ізо*-бутил)алюмогідрид (DIBAL-H). Так, фосфабензол **76** було отримано при взаємодії фосфініну **72д** із DIBAL-H за кімнатної температури та відсутності розчинника із виходом 86%.

## КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ФОСФІНОФЕРОЦЕНОВИХ КОМПЛЕКСІВ ПАЛАДІЮ В РЕАКЦІЇ СОНОГАШИРИ ТА СУДЗУКІ-МІЯУРА

На основі бідентатних фосфіно-фероценових лігандів **56**, **57**, **58** та $[Pd(II)Cl(\eta^3\text{-}C_3H_5)]_2$ і $[Pt(II)Cl_2(PhCN)_2]$ нами були отримані комплекси $[PdCl_2(\mathbf{56})]$, $[PdCl_2(\mathbf{57})]$, $[PtCl_2(\mathbf{57})]$ та $[PdCl_2(\mathbf{58})]$. Будова даних комплексів була однозначно підтверджена рентгено-структурним дослідженням, із результатів якого чітко видно, що незважаючи на присутність атомів азоту в структурах лігандів **56**, **57** та **58**, атоми Pd та Pt координують виключно з атомами фосфору.

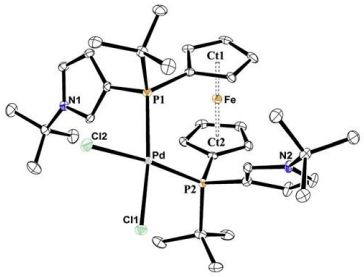


Рис. 4. Комплекс $[PdCl_2(\mathbf{56})]$

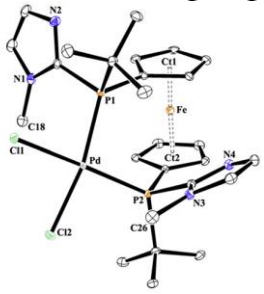


Рис. 5. Комплекс $[PdCl_2(\mathbf{57})]$

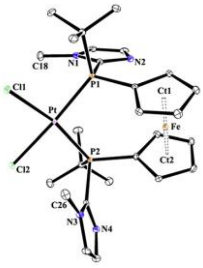


Рис. 6. Комплекс $[PtCl_2(\mathbf{57})]$

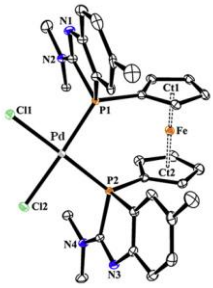
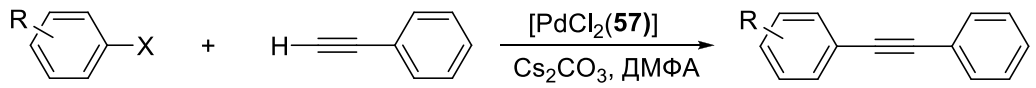


Рис. 7. Комплекс $[PdCl_2(\mathbf{58})]$

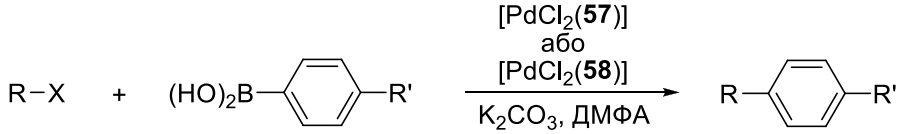
Каталітичну активність комплексу $[PdCl_2(\mathbf{57})]$ дослідили в реакції крос-сполучення Соногашири між арилгалогенідами та фенілацетиленом без використання міді.




R = *п*-$CF_3$, *п*-MeC(O), *п*-CN, *п*-OMe
X = Cl, Br, I

Загалом комплекс [$PdCl_2$(**57**)] продемонстрував високу активність в реакції крос-сполучення Соногашири. Так, продукти сполучення фенілацетилену із арил бромідами та арилйодидами були отримані із виходами 44-95%. До того ж, комплекс [$PdCl_2$(**57**)] дозволив отримати продукти сполучення фенілацетилену з мало реакційноздатними арилхлоридами. Наприклад, вихід продукту сполучення хлоробензолу із фенілацетиленом досяг 95%. При цьому необхідна кількість каталізатора для проведення реакцій складала лише 1-4 мольн. %.

Ми дослідили, також, каталітичну активність комплексів [$PdCl_2$(**57**)] та [$PdCl_2$(**58**)] в реакції крос-сполучення Судзукі між арил-, гетарилгалогенідами та фенілбороновими кислотами.




R = Ar, Het
X = Cl, Br
R' = H або OMe

Показано, що в реакції Судзукі фосфінофероценові комплекси також проявляють високу каталітичну активність. Використовуючи 0,2 мольн. % комплексу [$PdCl_2$(**57**)], були отримані продукти сполучення між арилбороновими кислотами та арилхлоридами із виходами 76-95%. Крім того, каталізатори [$PdCl_2$(**57**)] та [$PdCl_2$(**58**)] виявилися ефективними у випадку використання як реагентів гетарилгалогенідів. Так, наприклад, продукти сполучення 3-бромопіридину та 3-циано-2-хлоропіридину із фенілбороновою кислотою були отримані із виходами 100% та 26%, відповідно, при використанні комплексу [$PdCl_2$(**57**)].

## КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ Ni-КОМПЛЕКСІВ ФОСФІНОФЕРОЦЕНІВ ТА ЦИРКОНОЦЕНУ В РЕАКЦІЯХ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ОЛЕФІНІВ

Парамагнітні комплекси [$NiCl_2$(**dppf**)] (де **dppf**-1,1'-біс(дифенілфосфіно)фероцен) та [$NiCl_2$(**54a**)] було отримано при взаємодії гексагідрату хлориду нікелю(II) із лігандами **dppf** та **54a**, відповідно. Будова комплексу [$NiCl_2$(**54a**)] була однозначно підтверджена рентгено-структурним дослідженням.

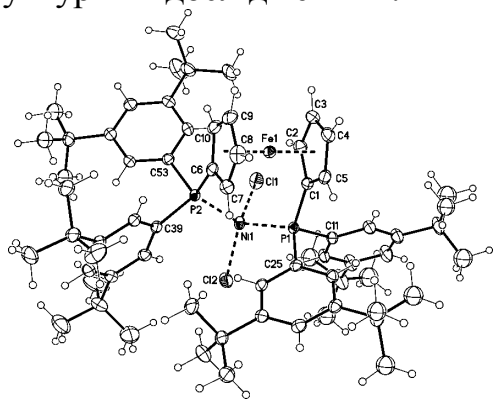



Рис. 8. Структура комплексу [$NiCl_2$ (**54a**)].

Каталітичну активність комплексів [$NiCl_2$ (**54a**)] та [$NiCl_2$ (**dppf**)] досліджували в реакції полімеризації етилену в присутності співкаталізатора – метилалюміноксану (МАО). Комплекс [$NiCl_2$ (**54a**)] показав вищу активність (4980 г·моль$^{-1}$·год$^{-1}$), порівняно із [$NiCl_2$ (**dppf**)] (1980 г·моль$^{-1}$·год$^{-1}$), що зумовлено наявністю об'ємних замісників біля атомів фосфору. Згідно із результатами диференціальної скануючої калориметрії встановлено, що отриманий в результаті реакції полімеризації етилену, каталізованої комплексом [$NiCl_2$ (**54a**)], має низьку кристалічність та може бути використаний для виробництва товарів побутового та промислового призначення.

Незрівнянно вищу активність ($1{,}24\cdot10^5$ г·моль$^{-1}$·год$^{-1}$) в реакції полімеризації етилену, порівняно із нікелевими комплексами фосфінофероценів [$NiCl_2$ (**54a**)] та [$NiCl_2$ (**dppf**)], продемонстрував цирконоцен **67** у присутності МАО. До того ж, при полімеризації пропілену цирконоцен **67** проявив каталітичну активність на рівні $1.9\cdot10^4$ г·моль$^{-1}$·год$^{-1}$.

## ВИСНОВКИ

1. Синтезовано та детально досліджено низку раніше невідомих бідентатних фосфінових лігандів з P,P- та P,N-координаційними центрами на основі піролів, формамідинів, фероценів та $\lambda^3$-фосфініну.
2. Розроблено доступний метод віцинального введення формільної групи у молекули фосфінопіролів із застосуванням оригінального формілюючого реагенту димера Альдера, що дозволяє отримувати широкий спектр піроловмісних фосфіноальдегідів – ключових речовин для синтезу бідентатних P,N-лігандів.
3. Розроблено ефективний і зручний метод синтезу C-фосфорильованих формамідинів в результаті обробки вихідних формамідинів фосфорилюючим реагентом із подальшим депротонуванням утвореної N-фосфорильованої формамідинієвої солі. Встановлено, що механізм даного перетворення включає утворення карбену як проміжної сполуки.
4. Запропоновано зручний метод синтезу N-фосфорильованих формамідинів взаємодією димеру Альдера з ді(*трет*-бутил)амінофосфіном з подальшим депротонуванням утвореної дикатіонної солі.
5. Синтезовано ряд нових фероценіл-дифосфінових лігандів із об'ємними та гетероциклічними замісниками біля атомів фосфору. Показано, що комплекси даних лігандів із Pd та Pt в реакції Судзукі-Міяура та Соногашири проявляють значну каталітичну активність, що дозволяє отримувати продукти сполучення між арил-, гетарилгалогенідами та бороновими кислотами або фенілацетиленом із високими виходами.
6. Отримано та досліджено новий фосфіноцирконоценовий ліганд, що містить об'ємні диарилфосфінові замісники, який виявив значну каталітичну активність у реакціях полімеризації етилену та пропілену.
7. Досліджено хімічні властивості низки $\lambda^5$-фосфінінів та розроблено ефективний метод їх відновлення до $\lambda^3$-фосфінінів ді(*ізо*-бутил)алюміній гідридом.

## Список публікацій за темою дисертації

1. **Savateev A.A** simple approach to vicinal pyrrolylphosphane aldehydes / A. Savateev, N. Shtil, A.A. Chaikovskaya, R.V. Smaliy, Y.G. Vlasenko, A.N. Kostyuk //

Heteroatom Chem. – 2015. – Vol. 26. – P. 91-100. (*Особистий внесок здобувача:* синтетична частина роботи, аналіз спектрів ЯМР, обговорення отриманих результатів).

2. Marchenko A.A Convenient Approach to *N*-(Di-*tert*-butylphosphanyl)- and *N*-(Di-*tert*-butylphosphoro-selenoyl)formamidinium Salts: Carbene Precursors / A. Marchenko, G. Koidan, A. Hurieva, **A. Savateev**, A.B. Rozhenko, J.-M. Sotiropoulos, S.V. Shishkina, O.V. Shishkin, A. Kostyuk // Eur. J. Inorg. Chem. – 2014. – Vol. 2014. – P. 1192-1203. (*Особистий внесок здобувача:* частина синтетичної роботи, аналіз спектрів ЯМР, обговорення отриманих результатів).

3. Marchenko A. Facile synthesis of C-phosphorylated formamidines via carbene pathway / A. Marchenko, G. Koidan, A. Hurieva, **A. Savateev**, A. Kostyuk // Tetrahedron Lett. – 2013. – Vol. 54. – P. 5671-5673. (*Особистий внесок здобувача:* частина синтетичної роботи, аналіз спектрів ЯМР, обговорення отриманих результатів).

4. H. Koidan. Ferrocenyl (P,N)-diphosphines incorporating pyrrolyl, imidazolyl or benzazaphospholyl moieties: synthesis, coordination to group 10 metals and performances in palladium-catalyzed arylation reactions / F. Allouch, N.V. Vologdin, H. Cattey, N. Pirio, D. Naoufal, A. Kanj, R.V. Smaliy, **A. Savateev**, A. Marchenko, A. Hurieva, H. Koidan, A.N. Kostyuk, J.-C. Hierso // J. Organomet. Chem. – 2013. – Vol. 735. – P. 38-46. (*Особистий внесок здобувача:* синтез лігандів, аналіз спектрів ЯМР, обговорення отриманих результатів).

5. A.A. Chaykovskaya. Synthesis of Precursors of 4-Phosphino-1*H*-pyrrole-3-carbaldehyde Derivatives / R.V. Smaliy, A.A. Chaykovskaya, N.A. Shtil, **A.S. Savateev**, A.N. Kostyuk // Heteroatom Chem. – 2013. – Vol. 24. – P. 146-151. (*Особистий внесок здобувача:* синтетична частина роботи, аналіз спектрів ЯМР, обговорення отриманих результатів).

6. Пат. 76099 Україна, МПК C07D 211/02. Спосіб одержання 4-бромо-2,5-диметил-1-R-1H-пірол-3-карбальдегідів / Чайковська О.О., Штиль Н.А., Смалій Р.В., Костюк О.М., Саватєєв О.С.; заявник і власник Інститут органічної хімії НАН України. - № u 2012 06567; заяв. 30.05.2012; опубл. 25.12.2012, Бюл. № 24.

7. **Саватєєв О.С.** P,N-бідентатні фосфінові ліганди на основі піролу / О.С. Саватєєв, Н.А. Штиль, О.О. Чайковська, Р.В. Смалій, О.М. Костюк // XXIII Українська конференція з органічної хімії. – Чернівці, 2013. – С. 157.

8. **Savateev A**. Three new ferrocenyl (P,N)-diphosphines / A. Savateev, F. Allouch, N. Pirio, D. Naoufal, R.V. Smaliy, A. Marchenko, A. Hurieva, H. Koidan, A.N. Kostyuk, J.-C. Hierso // VII$^{th}$ Scientific International Conference in Chemistry «Kyiv-Toulouse». – Kyiv, 2013. – P. 141.

## АНОТАЦІЯ

**Саватєєв О.С. P,P- та P,N-бідентатні фосфінові ліганди для металокомплексного каталізу.** – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 – органічна хімія. Інститут органічної хімії НАН України, Київ, 2015.

Дисертаційна робота присвячена розробці нових методів синтезу P,P- та P,N-бідентатних фосфінових лігандів на основі піролу, фероценів та формамідинів і дослідженню каталітичної активності комплексів перехідних металів із вищезазначеними лігандами в реакціях крос-сполучення та полімеризації олефінів.

Показано, що використання високоелектрофільного формілюючого реагенту – димера Альдера, дозволяє селективно вводити карбонільну групу в 4-положення фосфорильованого піролу.

Встановлено, що N-фосфорильовані формамідинієві солі можуть бути отримані при взаємодії формамідинів із дифенілбромфосфіном в присутності трифлату натрію або ж із диалкілфосфеній трифлатами. Експериментально доведено, що при депротонуванні N-фосфорильованих формамідинієвих солей як проміжна частинка утворюється карбен, який в результаті 1,3-фосфорного зсуву перетворюється в С-фосфорильований формамідин.

Досліджено взаємодію димеру Альдера із ди(*трет*-бутил)амінофосфіном і, як наслідок, розроблено альтернативний метод отримання фосфамів. Досліджено хімічні властивості фосфаму.

Отримано ряд нових моно- та бідентатних фосфінофероценових лігандів, що містять об’ємні електронодонорні та гетероциклічні замісники біля атома фосфору. Отримано їх комплекси із Pt, Pd та Ni, досліджено каталітичну активність в реакціях Соногашири, Судзукі-Міяура та полімеризації етилену і пропілену.

Показано, що $\lambda^5$-фосфініни можуть бути використані як прекурсори для отримання $\lambda^3$-фосфінінів при їх відновлені алюмогідридом літію або ди(*ізо*-бутил)алюміній гідридом. Досліджено хімічні властивості $\lambda^5$-фосфінінів.

**Ключові слова**: пірол, формілювання, фероцени, металокомплексні каталізатори, С-фосфорильовані формамідини, фосфам, крос-сполучення, полімеризація, $\lambda^5$-фосфініни, фосфабензол.

## АННОТАЦИЯ

**Саватеев А.С. P,P- и P,N-бидентатные фосфиновые лиганды для металокомплексного катализа**. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия. Институт органической химии НАН Украины, Киев, 2015.

Диссертация посвящена разработке новых методов синтеза P,P- и P,N-бидентатных фосфиновых лигандов на основе пиррола, ферроцена и формамидинов и исследованию каталитической активности комплексов переходных металлов с вышеуказанными лигандами в реакциях кросс-сочитания и полимеризации олефинов.

Показано, что использование высокоэлектрофильного формилирующего реагента – димера Альдера, позволяет селективно вводить корбонильную группу в 4 положение фосфорилированного пиррола.

Установлено, что N-фосфорилированные формамидиниевые соли могут быть получены при взаимодействии формамидинов с дифенилбромфосфином в присутствии трифлата натрия или с бис(диалкиламино)фосфений трифлатами. Было доказано экспериментально, что при депротонировании N-фосфорилированных формамидиниевых солей, в качестве промежуточной частицы образуется карбен, который в результате 1,3-фосфорного сдвига превращается в С-фосфорилированный формамидин.

Было исследовано взаимодействие димера Альдера с ди(*трет*-бутил)аминофосфином и, как следствие, разработан альтернативный метод получения фосфамов. Исследованы химические свойства фосфама.

Получен ряд новых моно- и бидентатных фосфиноферроценовых лигандов, содержащих объемные электронодонорные и гетероциклические заместители у атома фосфора. Получены их комплексы с Pt, Pd и Ni, исследовано каталитическую активность в реакциях Соногаширы, Сузуки-Мияуры, а также в полимеризации этилена и пропилена.

Показано, что $\lambda^5$-фосфинины могут быть использованы в качестве прекурсоров для получения $\lambda^3$-фосфининов при их восстановлении алюмогидридом лития или ди(*изо*-бутил)алюминий гидридом. Исследованы химические свойства $\lambda^5$-фосфининов.

**Ключевые слова**: пиррол, формилирование, ферроцен, металлокомплексные катализаторы, С-фосфорилированные формамидины, фосфам, кросс-сочетание, полимеризация, $\lambda^5$-фосфинины, фосфабензол.

SUMMARY

**Savateev A.S. P,P- and P,N-bidentate phosphine ligands for metalocomplex catalysis**. – Manuscript.

The thesis for candidate's degree, speciality 02.00.03 – Organic Chemistry. Institute of Organic Chemistry of the National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, 2015.

The thesis is devoted to the new methods of pyrrole, ferrocene and formamidines based P,P- and P,N-bidentate phosphine ligands synthesis. The catalytic activity of aforementioned ligands transition metal complexes was studied in cross-coupling and olefin polymerization reactions.

It was shown, that N-phosphorylated formamidinium salts can be obtained by a reaction of formamidines either with diphenylbromophosphane in the presence of sodium triflate or with bis-(dialkylamino)phosphenium triflates. It was proved experimentally, that N-phospanylformamidinium salts deprotonation leads to intermediate carbene. The later transforms into C-phosphanylformamidine via 1,3-shift of phosphorus.

A reaction of Alder's dimer with di(*tert*-butyl)aminophosphane was studied. As a result an alternative method for phosfam synthesis was developed. Phosfam chemical properties were studied.

A series of new mono- and bidentate ferrocenylphosphane ligands bearing bulky electrondonating and heterocyclic substituents at phosphorus atom was obtained. The Pt, Pd and Ni complexes of these ligands were synthesized. Their catalytic activity in Sonogashira, Suzuki-Miyaura reactions as well as in ethylene and propylene polymerization was studied.

It was shown that $\lambda^5$-phosphinines can be used as precursors for $\lambda^3$-phosphinine synthesis upon their reduction with lithium aluminium hydride or di(*iso*-butyl)aluminium hydride.

**Keywords**: pyrole, formylation, ferrocene, metalocomplex catalysts, C-phosphanylformamidines, phosfam, cross-coupling, polymerization, $\lambda^5$-phosphinines, phosphabenzene.