

1. Власова А.А., Обыденнов Д.Л., Сосновских В.Я. // Пробл. теорет. и эксперимент. химии : тез. докл. XXIV Рос. молодеж. науч. конф. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2014. С. 335.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИАЛКИЛФОСФИТОВ С КАРБОНИЛЬНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ХРОМА

Плотникова А.В., Курамышин А.И., Галкин В.И.

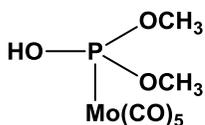
Казанский федеральный университет
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Классическими методами синтеза фосфорорганических соединений с фрагментом $C-P(=O)$ является использование галогенпроизводных фосфора, таких как $POCl_3$, PCl_2 или R_2POCl .

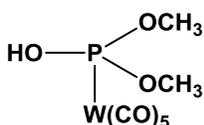
В последние два десятилетия появилось значительное количество работ, посвященных образованию связи $P-C$ с помощью кросс-сочетания алкенов или алкинов и гидрофосфорильных соединений $R_2P(O)H$, ключевой стадией этой реакции является окислительное внедрение металла в связь $P-H$ [1]. Тем не менее, можно отметить, что использование металлокомплекса для стабилизации гидроксиформы диалкилфосфита и участия последней в электрофильном варианте реакции Пудовика недооценивается.

Мы изучили взаимодействие диалкилфосфитов и гексакарбонилметаллов. Процессы проводили в реакционной смеси, состоящей из эквимолярных количеств комплекса $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$) и диалкилфосфита, растворенных в дейтеробензоле- d_6 . Одним из продуктов изученного взаимодействия являются $\sigma^4-\lambda^4$ - (диалкилфосфит)пентакарбонилметаллы, в которых координация диалкилфосфита с металлоцентром реализуется за счет НЭП атома фосфора. Продукты представляют собой фосфаметаллоорганические соединения, содержащие в координационной сфере гидрокси-таутомерную форму диалкилфосфористой кислоты. Изучение реакционных смесей с помощью ЯМР-спектроскопии показало, что при взаимодействии комплекса $M(CO)_6$ с диметилфосфитом образование целевого продукта происходит наиболее интенсивно.

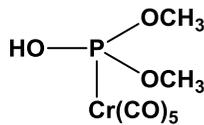
Кислотность ОН-группы координированного через атом фосфора диметилфосфита зависит от металла.



$\delta_{\text{H}}=+8.82$ м.д.



$\delta_{\text{H}}=+10.88$ м.д.



$\delta_{\text{H}}=+11.84$ м.д.

рост K_a

увеличение вероятности электрофильного фосфорилирования олефина

Результаты исследования позволяют говорить о значительном электрофильном характере этих соединений и, следовательно, возможности применения этих соединений в качестве интермедиатов электрофильного варианта реакции Пудовика. Мы провели попытку осуществления катализируемого комплексами $\text{Cr}(\text{CO})_6$ и $\text{Mo}(\text{CO})_6$ присоединения диметилфосфита к 1,2-дихлорэтилену. Присоединение диметилфосфита к 1,2-дихлорэтилену, приводящее к образованию O,O-диметил(1,2-дихлорэтил)фосфоната, происходило в присутствии обоих комплексов, однако реакция, катализируемая $\text{Cr}(\text{CO})_6$, протекала с полной конверсией диметилфосфита и 75% выходом фосфоната, а катализ $\text{Mo}(\text{CO})_6$ в аналогичных условиях давал лишь следовые количества продукта присоединения.

1. Tanaka M. Recent Progress in Transition Metal-Catalyzed Addition Reactions of H–P(O) Compounds with Unsaturated Carbon Linkages // Top Organomet. Chem. 2013. V. 43. P. 167–201.

СИНТЕЗ И СРАВНЕНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК 2-ТИАЗОЛ-2-ИЛ-АКРИЛОНИТРИЛОВ

Попова А.В., Нестеренко О.О., Сунцова П.О.,

Луговик К.И., Бельская Н.П.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Поиск новых флуоресцентных материалов является интенсивно развивающимся направлением органической химии. Это объясняется тем, что такие соединения нашли применение в качестве органических светодиодов (OLED), биометок, биозондов, используемых в медицине и биологии. Известно, что тиазолы и их производные являются важными гетероциклическими флуорофорами [1]. Они часто входят в состав соединений, обладающих выраженными фотофизическими свойствами.