

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.

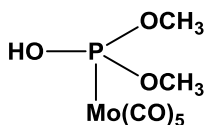
Казанский федеральный университет
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

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

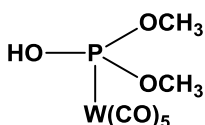
В последние два десятилетия появилось значительное количество работ, посвященных образованию связи $P-C$ с помощью кросс-сочетания алкенов или алкинов и гидрофосфорильных соединений $R_2P(O)H$, ключевой стадией этой реакции является окислительное внедрение металла в связь $P-H$ [1]. Тем не менее, можно 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.

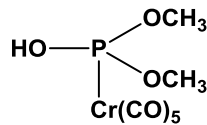
Кислотность ОН-группы координированного через атом фосфора диметилфосфита зависит от металла.



$\delta_{\text{H}}=+8.82$ 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.