

УДК 542.97:547.514:547.256.2

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА БИС-ФОСФОРОКСИДОВ С 1,3-БУТАДИЕНОВЫМ СПЕЙСЕРОМ ИЗ 1-ФОСФИНИЛ-2-АРИЛАЦЕТИЛЕНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИСТЕМЫ $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2\text{—EtAlCl}_2\text{—Mg}$

© 2020 г. И. Р. Рамазанов^{1,*}, Р. Н. Кадикова¹,
А. К. Амирова¹, член-корреспондент РАН У. М. Джемилев¹

Поступило 09.06.2020 г.

После доработки 12.08.2020 г.

Принято к публикации 02.09.2020 г.

Реакция 1-фосфинил-2-арилацетиленов с Cr_2ZrCl_2 , Mg и EtAlCl_2 в ТГФ при комнатной температуре приводит к образованию после гидролиза и последующего окисления [(1*E*,3*E*)-2,3-диарилбута-1,3-диен-1,4-диил]бис(дифенилфосфороксидов) с хорошим выходом.

Ключевые слова: фосфорсодержащие ацетилены, циклометаллирование, цирконоцен

DOI: 10.31857/S2686953520050118

Циклометаллирование ацетиленов с использованием низковалентных комплексов металлов является удобным методом конструирования металлациклопентадиеновых систем [1–3]. Создание новых эффективных методов конструирования функционально замещенных металлациклопентадиенов на основе фосфорсодержащих ацетиленов открывает перспективы использования в области супрамолекулярной химии для разработки современных материалов [4]. Ранее мы пытались использовать реакцию Zr-катализируемого циклоалюминирования для получения алюминациклопентадиенов из 1-алкинилфосфинов [5]. Однако использование системы $\text{Et}_3\text{Al}/[\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2]/\text{гексан}$ приводило только к образованию фосфорзамещенных металлациклопентенов. Тот же результат был получен при взаимодействии 1-алкинилфосфина с системой $\text{Et}_2\text{Zn}/[\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4\text{—EtMgBr}]/\text{Et}_2\text{O}$ [6]. Ранее Такахашаи (Takahashi) обнаружил, что 1-алкинилфосфины реагируют с диэтилцирконоценом с образованием соответствующего цирконоциклопентена [7]. Опираясь на эти результаты, мы выдвинули идею о возможности синтеза замещенных металлациклопентадиенов циклометаллированием фосфорсодержащих ацетиленов по реакции Джемилева [8] с использованием в качестве катализатора комплексов циркония, прояв-

ляющих наибольшую активность и селективность действия в подобных реакциях. Наиболее перспективной из них представлялась Cr_2ZrCl_2 -катализируемая реакция ацетиленов с EtAlCl_2 в присутствии Mg.

При проведении предварительных экспериментов мы установили, что при взаимодействии дифенил(фенилэтинил)фосфина с 0.5 эквивалентами этилалюминийдихлорида (EtAlCl_2), 0.6 эквивалентами порошкообразного магния в присутствии 10 мол. % цирконоцендихлорида (Cr_2ZrCl_2) в ТГФ при температуре 23°C в течение 18 ч после дейтеролиза реакционной массы и окисления системой $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ наблюдалось образование следовых количеств 1,3-диенового бис-фосфороксида. Необходимость обработки реакционной массы системой $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ вызвана тем, что образующиеся после гидролиза или дейтеролиза соответствующие фосфины частично окисляются в процессе выделения методом колоночной хроматографии. Наличие в продуктах реакции дейтерированных непредельных фосфороксидов, построенных из двух молекул исходных ацетиленов, а также присутствие двух атомов дейтерия в 1,4-положении 1,3-диеновой системы, свидетельствует о возможном образовании в ходе реакции интермедиатных цирконо- или алюминациклопентадиенов, как показано на схеме 1. Все наши попытки повысить степень конверсии исходных ацетиленов путем увеличения времени и температуры прохождения реакции, а также количества EtAlCl_2 , не дали положительных резуль-

¹ Институт Нефтехимии и Катализа Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Уфа, Республика Башкортостан, Россия
*E-mail: ilfir.ramazanov@gmail.com

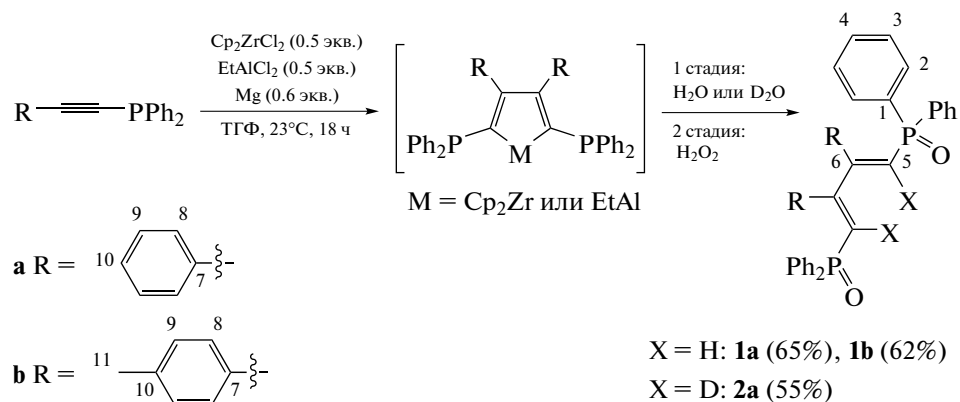


Схема 1. Получение 1,3-диеновых бис-фосфороксидов **1a,b** и **2a**.

татов. Однако при подборе оптимальных условий реакции мы обнаружили, что с увеличением концентрации Cp_2ZrCl_2 значительно повышается выход 1,3-диенового бис-фосфороксида. Так, например, при взаимодействии 1-фосфинил-2-арилацетиленов – дифенил(фенилэтинил)фосфина или *p*-толилэтинилдифенилфосфина – с 0.5 экв. EtAlCl_2 в растворе ТГФ (23°C, 18 ч) после гидролиза или дейтеролиза с последующим окислением полученных соединений системой $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ были выделены соответствующие 1,3-диеновые бис-фосфороксиды **1a,b** и **2a** с выходами более 65%. В отличие от 1-фосфинил-2-арилацетиленов, использование 1-фосфинил-2-алкилацетиленов в аналогичных условиях приводит к образованию сложной смеси продуктов димеризации и олигомеризации исходных ацетиленов.

Идентификация полученных диеновых соединений была проведена методами одномерной и двумерной ЯМР-спектроскопии, а также ESI-MS спектрометрии высокого разрешения. Наличие в спектре ^1H ЯМР соединения **1a** дублетного сигнала при 6.38 м. д. с $J = 19.3$ Гц обусловлено значительной константой спин-спиновой взаимодействия (КССВ) $^2J_{\text{PH}}$ между атомом фосфора и атомом водорода при двойной связи. Аналогичные высокие КССВ $^2J_{\text{PH}}$ наблюдались нами в случае ранее синтезированных 1-алкенилфосфороксидов и 1-алкенилфосфорсульфидов [5]. Сигналы фенильной группы при атоме фосфора смещены в область слабого поля относительно сигналов фенильной группы при двойной связи. Кросс-пик между этими сигналами в спектре NOESY соединения **1a** указывает на *E*-ориентацию двойной связи. На этот же факт косвенно указывает отсутствие в спектре сигналов, указывающих на взаимодействие между атомом водорода и фенильной группой при двойной связи. Положение атомов дейтерия в соединении **2a** было установлено на основании сравнения спектров ЯМР со спектральными параметрами недеитерированного со-

единения **1a**. Сигналы атомов углерода C(5) отсутствуют, что характерно для дейтерозамещенных олефинов. Массы протонированных аддуктов молекулярных ионов, которые наблюдались в спектре MS-ESI соединения **1a**, хорошо согласуются с расчетными.

Установлено, что реакция идет только в присутствии EtAlCl_2 . Введение в исследуемую реакцию вместо EtAlCl_2 других кислот Льюиса на основе соединений магния или цинка (EtMgBr , Et_2Zn , ZnCl_2) не приводило к селективному образованию продуктов димеризации. Использование Et_3Al , Et_2AlCl и AlCl_3 приводило к более низким выходам целевых продуктов по сравнению с EtAlCl_2 . Существенное влияние на реакцию оказывает природа растворителя. В неэфирных растворителях (толуол, гексан) образовывались продукты олигомеризации и полимеризации алкинов, а в диэтиловом эфире и диизопропиловом эфире реакция протекала с меньшей скоростью, что, может быть, связано с плохой растворимостью в них компонентов металлоорганической системы по сравнению с ТГФ. Кроме того, влияние на скорость реакции может оказывать эффект большей стабилизации металлоорганического соединения в растворе ТГФ вследствие большей компактности молекулы ТГФ по сравнению с молекулами диэтилового и диизопропилового эфира, а, следовательно, лучшей сольватации.

Мы предположили, что реакция проходит через стадию промежуточного образования металла-циклопентадиена. Из-за высокой реакционной способности алюминийорганических соединений в реакционной смеси по отношению к кислороду выделение и идентификация этого металлациклопентадиена затруднена. Нами была высказана гипотеза, заключающаяся в том, что в отсутствие сильной кислоты Льюиса в результате взаимодействия атомов циркония и фосфора образуется цирконоценовый комплекс с 1-фосфинил-2-арилацетиленом **A** (схема 2). Образование

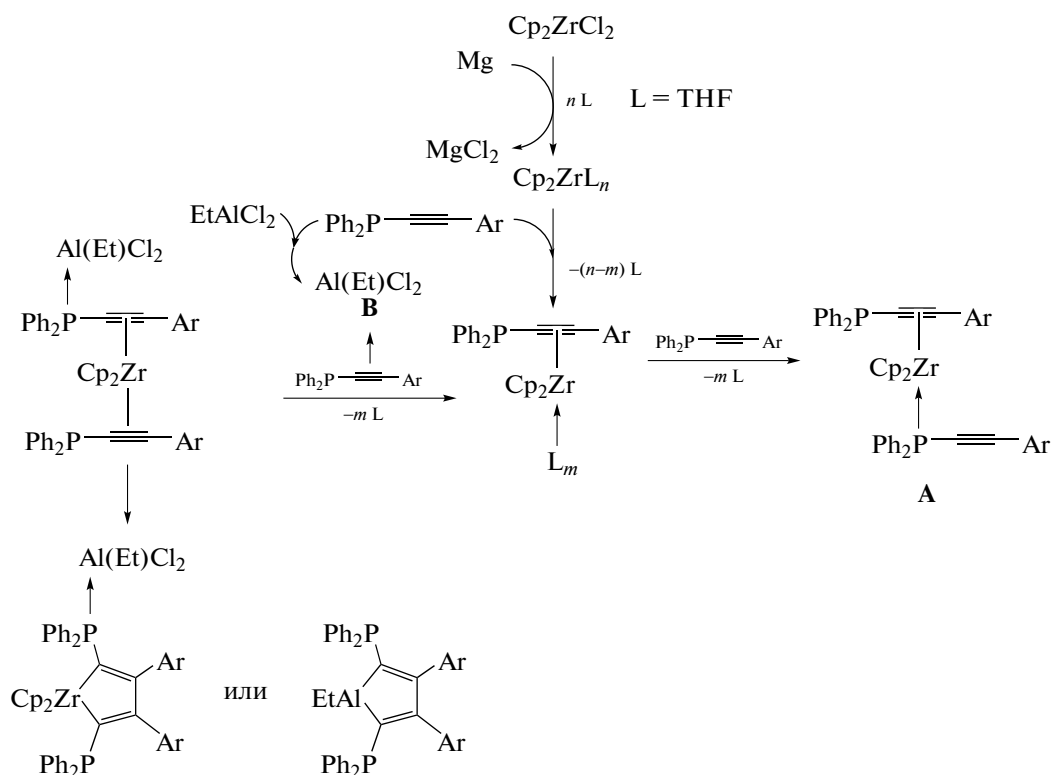


Схема 2. Предполагаемая схема реакции.

комплексов такого рода было зафиксировано ранее [9]. Добавление же органического галогенида алюминия приводит к образованию комплекса 1-фосфинил-2-арилацетилена с EtAlCl_2 **B**. Таким образом, галогенид алюминия выступает в качестве своеобразной защиты для фосфиновой функции группы.

Следует отметить, что ранее сообщалось о двухстадийной процедуре получения дифосфиноцирконациклопентадиена $\text{Cp}_2\text{Zr}[2,5-(\text{Ph}_2\text{P})_2-3,4-\text{Ph}_2\text{C}_4]$ с выходом 49% из дифенил(фенилэтинил)фосфина [8]. На первом этапе цирконациклопропеновый комплекс готовили с использованием реагента Розенталя. Последующая реакция моноалкинового комплекса с 1-фосфинил-2-фенилацетиленом приводила к образованию цирконациклопентадиена. Разработанный нами метод впервые позволил проводить превращение 1-фосфинил-2-арилацетиленов в 1,3-диеновые бис-фосфороксиды в одну препаративную стадию. Данная реакция имеет общий характер и позволяет синтезировать ранее труднодоступные и практически важные непредельные бис-фосфороксиды, соединенные сопряженным углеводородным спейсером. Первые положительные результаты открывают путь для синтеза новых фосфорсодержащих соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения экспериментов использовались коммерчески доступные реагенты. 1-Алкилфосфины синтезировали каталитической реакцией 1-алкинов с Ph_2PCl [10]. Реакции с алюминийорганическими соединениями проводили в атмосфере осушенного аргона. Гексан перегоняли над P_2O_5 . Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР регистрировались на спектрометре Bruker Avance 400 (100.62 МГц для ^{13}C и 400.13 МГц для ^1H) (Германия). При съемке спектров ^1H и ^{13}C ЯМР в качестве внутреннего стандарта использовали SiMe_4 и CDCl_3 соответственно. Масс-спектры снимали с помощью прибора "Finnigan 4021" (США) с энергией ионизирующих электронов 70 эВ и температурой камеры ионизации 200°C . Элементный анализ образцов определяли на элементном анализаторе фирмы Carlo Erba, модель 1106 (Италия). Тонкослойную хроматографию проводили на пластинах Silufol UV-254 (Чехия) в системе гексан : EtOAc : MeOH = 5 : 1 : 0.5.

[(1E,3E)-2,3-Дифенилбута-1,3-диен-1,4-диил]бис(дифенилфосфороксид) 1a.

К магниевому порошку (0.288 мг, 1.2 ммоль) в тетрагидрофуране (2 мл) в атмосфере аргона добавляли EtAlCl_2 (0.14 мл, 1 ммоль), дифенил(фенилэтинил)фосфин (0.572 г, 2 ммоль) и Cp_2ZrCl_2

(0.292 г, 1 ммоль) при 0°C. После перемешивания в течение 18 ч при комнатной температуре реакционную массу охладили на ледяной бане и добавили Et₂O (5 мл) и 25%-й раствор КОН (3 мл). Водный слой экстрагировали диэтиловым эфиром (3 × 5 мл). Объединенные органические слои промыли водой (10 мл), высушили над безводным MgSO₄. Растворитель отогнали на ротормном испарителе. Продукт реакции растворили в 5 мл хлороформа и к полученному раствору при интенсивном перемешивании медленно по каплям добавили 30%-й водный раствор H₂O₂ (0.35 мл, 3 ммоль). Реакционную массу перемешивали в течение 1 ч, затем промыли водой (3 × 5 мл). Органический слой сушили над безводным MgSO₄, отфильтровали и раствор упарили на ротормном испарителе. Продукт реакции в виде желтого масла очистили методом колоночной хроматографией на силикагеле (гексан : EtOAc : MeOH = 5 : 1 : 0.5) и получили 0.79 г продукта в виде вязкого желтоватого масла (выход 65%), *R_f* 0.16. ¹H ЯМР (δ, м. д.): 6.38 (д, *J* = 19.3 Гц, 2H, C(5)H), 7.05–7.85 (м, 30H, Ph). ¹³C ЯМР (δ, м. д.): 127.83, 128.20, 128.25, 128.30, 128.64, 129.96, 130.55, 130.59, 130.63, 131.17, 134.14. ESI-MS: *m/z* 607.1945 [M+H]⁺; выч. для C₄₀H₃₂O₂P₂: 607.1950.

Найдено, %: C, 79.02; H, 5.38.

Вычислено для C₄₀H₃₂O₂P₂, %: C, 79.20; H, 5.32.

[(1E,3E)-2,3-Дифенилбута-1,3-диен-1,4-диил-1,4-д₂бис(дифенилфосфороксид) **2a**.

Процедура получения соединения **2a** аналогична вышеописанной процедуре для соединения **1a** с учетом обработки реакционной массы D₂O вместо H₂O. ¹H ЯМР (δ, м. д.): 7.0–7.85 (м, 30H, Ph). ¹³C ЯМР (δ, м. д.): 128.31, 128.34, 128.69, 130.04, 130.60, 130.66, 130.69, 131.21, 134.19. ESI-MS: *m/z* 609.2075 [M+H]⁺; выч. для C₄₀H₃₀D₂O₂P₂: 609.2079.

[(1E,3E)-2,3-Ди-*p*-толилбута-1,3-диен-1,4-диил)бис(дифенилфосфороксид) **1b**.

Процедура получения аналогична процедуре, описанной для получения соединения **1a**, но вместо дифенил(фенилэтинил)фосфина использовали *p*-толилэтинилдифенилфосфин (0.60 г, 2 ммоль). В результате было выделено 0.78 г вязкого желтоватого масла (выход 61%), *R_f* 0.19. ¹H ЯМР (δ, м. д.): 2.25 (с, 3H, C(11)H₃), 6.27 (д, *J* = 19.3 Гц, 2H, C(5)H), 6.9–7.6 (м, 28H, арил). ¹³C ЯМР (δ, м. д.): 21.25 [C(11)], 127.60, 128.10, 128.15, 128.20, 128.46, 129.87, 130.63, 130.67, 130.71, 131.03, 134.32. ESI-MS: *m/z* 635.2261 [M+H]⁺; выч. для C₄₂H₃₆O₂P₂: 635.2263.

Найдено, %: C, 79.51; H, 5.56.

Вычислено для C₄₂H₃₆O₂P₂, %: C, 79.48; H, 5.72.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят ЦКП ИОХ РАН за регистрацию спектров ЯМР и масс-спектров высокого разрешения.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-20128).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Negishi E.I., Takahashi T.* Alkene and alkyne complexes of zirconocene. Their Preparation, Structure, and Novel Transformations // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1998. V. 71. P. 755–769. <https://doi.org/10.1246/bcsj.71.755>
2. *Broene R.D., Buchwald S.L.* Zirconocene complexes of unsaturated organic molecules: new vehicles for organic synthesis // *Science.* 1993. V. 261. P. 1696–1701. <https://doi.org/10.1126/science.8378769>
3. *Buchwald S.L., Nielsen R.B.* Group 4 metal complexes of benzyne, cycloalkynes, acyclic alkynes, and alkenes // *Chem. Rev.* 1988. V. 88. P. 1047–1058. <https://doi.org/10.1021/cr00089a004>
4. *Gessner V.H., Tannaci J.F., Miller A.D., Tilley T.D.* Assembly of macrocycles by zirconocene-mediated, reversible carbon-carbon bond formation // *Acc. Chem. Res.* 2011. V. 44. P. 435–446. <https://doi.org/10.1021/ar100148g>
5. *Ramazanov I.R., Kadikova R.N., Saitova Z.R., Dzhemilev U.M.* A Route to 1-alkenylphosphine derivatives via the Zr-catalyzed reaction of 1-alkynylphosphines with triethylaluminum // *Asian J. Org. Chem.* 2015. V. 4. P. 1301–1307. <https://doi.org/10.1002/ajoc.201500274>
6. *Kadikova R.N., Ramazanov I.R., Mozgovoii O.S., Gabdullin A.M., Dzhemilev U.M.* 2-Zincoethylzincation of 2-alkynylamines and 1-alkynylphosphines catalyzed by titanium(IV) isopropoxide and ethylmagnesium bromide // *Synlett.* 2019. V. 30. P. 311–314. <https://doi.org/10.1055/s-0037-1612009>
7. *Xi Z., Zhang W., Takahashi T.* Selective preparation of 1,3-butadienyl phosphines, 1-iodo- and 1,4-diiodo-butadienyl phosphine oxides via zirconocene-mediated cross-coupling of alkynylphosphines // *Tetrahedron Lett.* 2004. V. 45. P. 2427–2429. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2004.01.098>
8. *Dyakovon V.A.* Dzhemilev reactions in organic and organometallic synthesis. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2010. 96 p.
9. *Miller A.D., Johnson S.A., Tupper K.A., McBee J.L., Tilley T.D.* Unsymmetrical zirconacyclopentadienes from isolated zirconacycloprenes with 1-alkynylphosphine ligands // *Organometallics.* 2009. V. 28. P. 1252–1262. <https://doi.org/10.1021/om801040t>
10. *Beletskaya I.P., Afanasiev V.V., Kazankova M.A., Efimova I.V.* New approach to phosphinoalkynes based on Pd- and Ni-catalyzed cross-coupling of terminal alkynes with chlorophosphanes // *Org. Lett.* 2003. V. 5. P. 4309–4311. <https://doi.org/10.1021/ol1035562c>

**A NEW METHOD FOR THE SYNTHESIS
OF BIS-PHOSPHOROXIDES WITH A 1,3-BUTADIENE SPACER
FROM 1-PHOSPHINYL-2-ARYLACETHYLENES
USING THE SYSTEM $Cp_2ZrCl_2-EtAlCl_2-Mg$**

I. R. Ramazanov^{a,#}, R. N. Kadikova^a,

A. K. Amirova^a, and Corresponding Member of the RAS U. M. Dzhemilev^a

^a *Institute of Petrochemistry and Catalysis of Russian Academy of Sciences, Ufa, Russian Federation*

[#] *E-mail: ilfir.ramazanov@gmail.com*

The reaction of 1-aryl-2-phosphinylacetylenes with Cp_2ZrCl_2 , magnesium and $EtAlCl_2$ in THF at room temperature gives, after hydrolysis and subsequent oxidation, [(1*E*,3*E*)-2,3-diarylbuta-1,3-diene-1,4-diyl]-bis(diphenylphosphorus oxides) in a good yield.

Keywords: phosphorus-containing acetylenes, cyclometallation, zirconocene