

Реакции катиона ферроцена с фосфорными нуклеофилами

Исследовательская работа
Ученика 11 Л класса
Городища Ильи Владимировича

Научный руководитель:
Аспирант ИНЭОС РАН
Чамкин Александр Андреевич

Ферроцен и Ферроцений

Ферроцен

- Склонен к реакциям электрофильного замещения
- Не вступает в нуклеофильные реакции

Ферроцений

- Не склонен к электрофильным реакциям
- Нуклеофильные реакции малоизучены

Ионные жидкости и производные ферроцена

Фосфониевые ионные жидкости :

- Зеленая альтернатива органическим растворителям для многих реакций

Производные ферроцена:

- Хиральные лиганды для асимметричного катализа

Химия ферроцена

Реакции, на которые способен ферроцений

- Арилирование
- Азолирование
- Фосфорилирование
- Окислительное замещение
- Электрохимическое
алкилирование

Механизм нуклеофильного замещения

Чем разлагается ферроцений

- HMPA
- DMSO
- DMF
- Cl^- , Br^-
- I^-

Цели и задачи

Цель:

- Изучение реакций катион-радикала ферроцена с аминофосфорными нуклеофилами

Поставленные задачи:

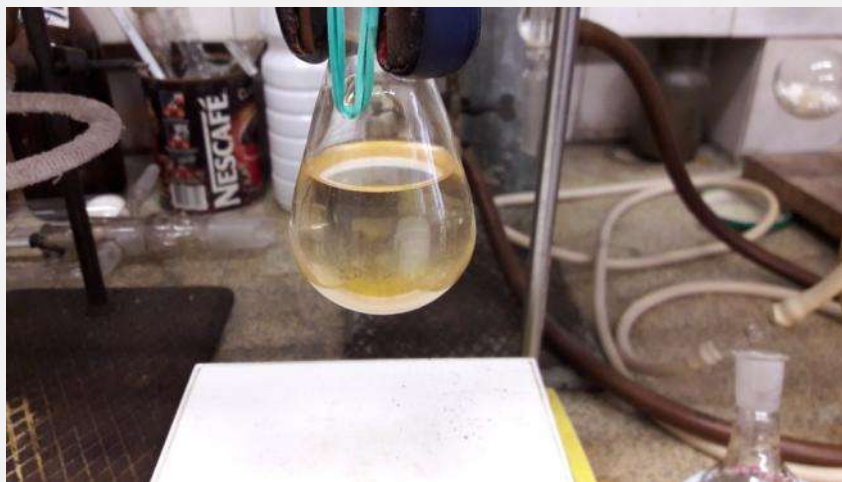
- Синтез гексафторфосфата ферроцена и аминофосфорных нуклеофилов
- Исследование протекания реакций с такими нуклеофилами, как: $\text{Ph}_2\text{P}-\text{NEt}_2$, $\text{PhP}-(\text{NEt}_2)_2$, $\text{P}-(\text{NEt}_2)_3$, $\text{Et}_2\text{P}-\text{N}(\text{H})\text{Ph}$.
- Установление состава и структуры продуктов

Синтез ферrocениламинофосфониевых солей

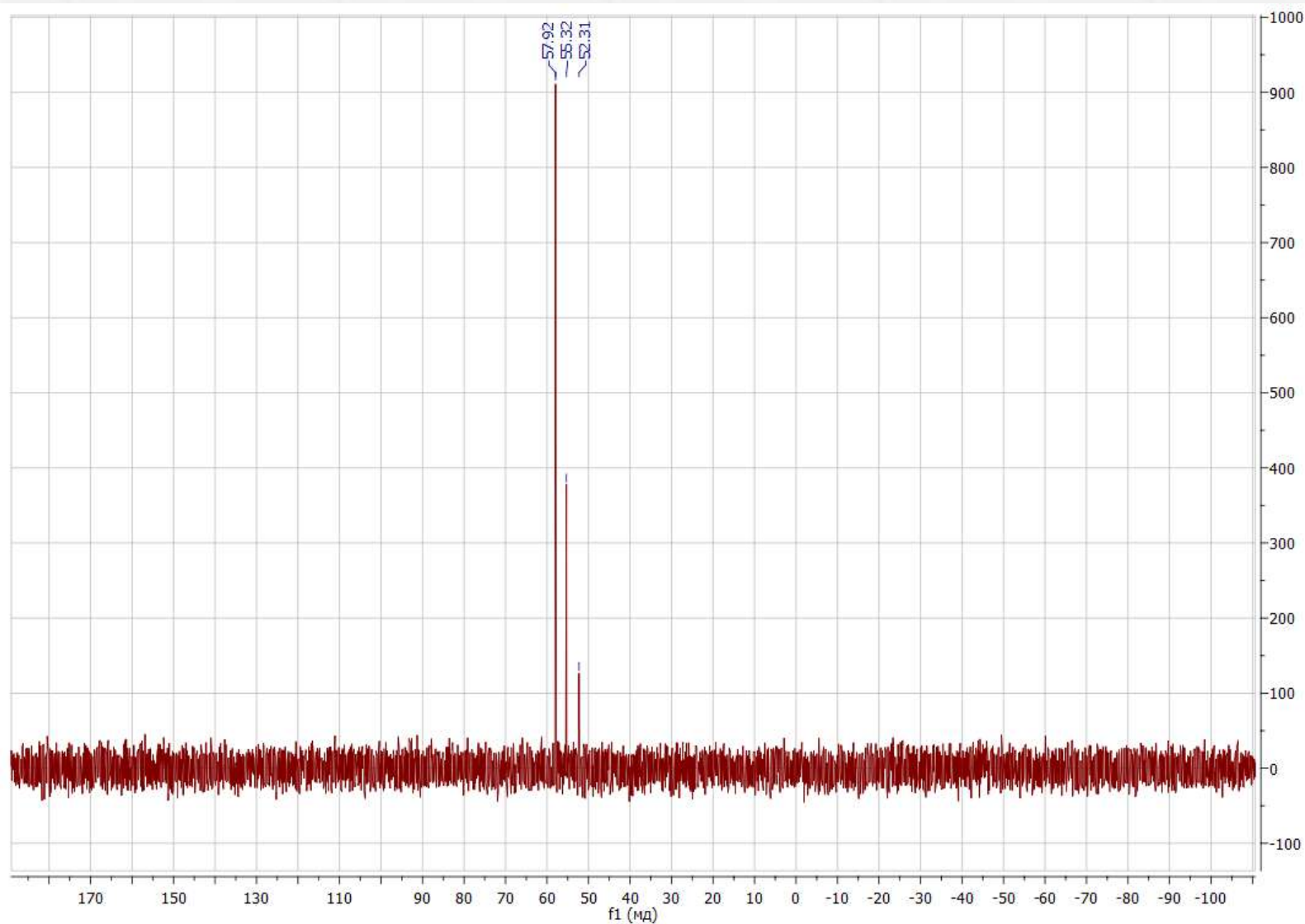
PR_3	Выход продукта (%)
Ph_2PNEt_2	22,5
$\text{PhP}(\text{NEt}_2)_2$	41,9
$\text{P}(\text{NEt}_2)_3$	Смесь
$\text{Et}_2\text{PN}(\text{H})\text{Ph}$	След.

Наблюдаемые результаты

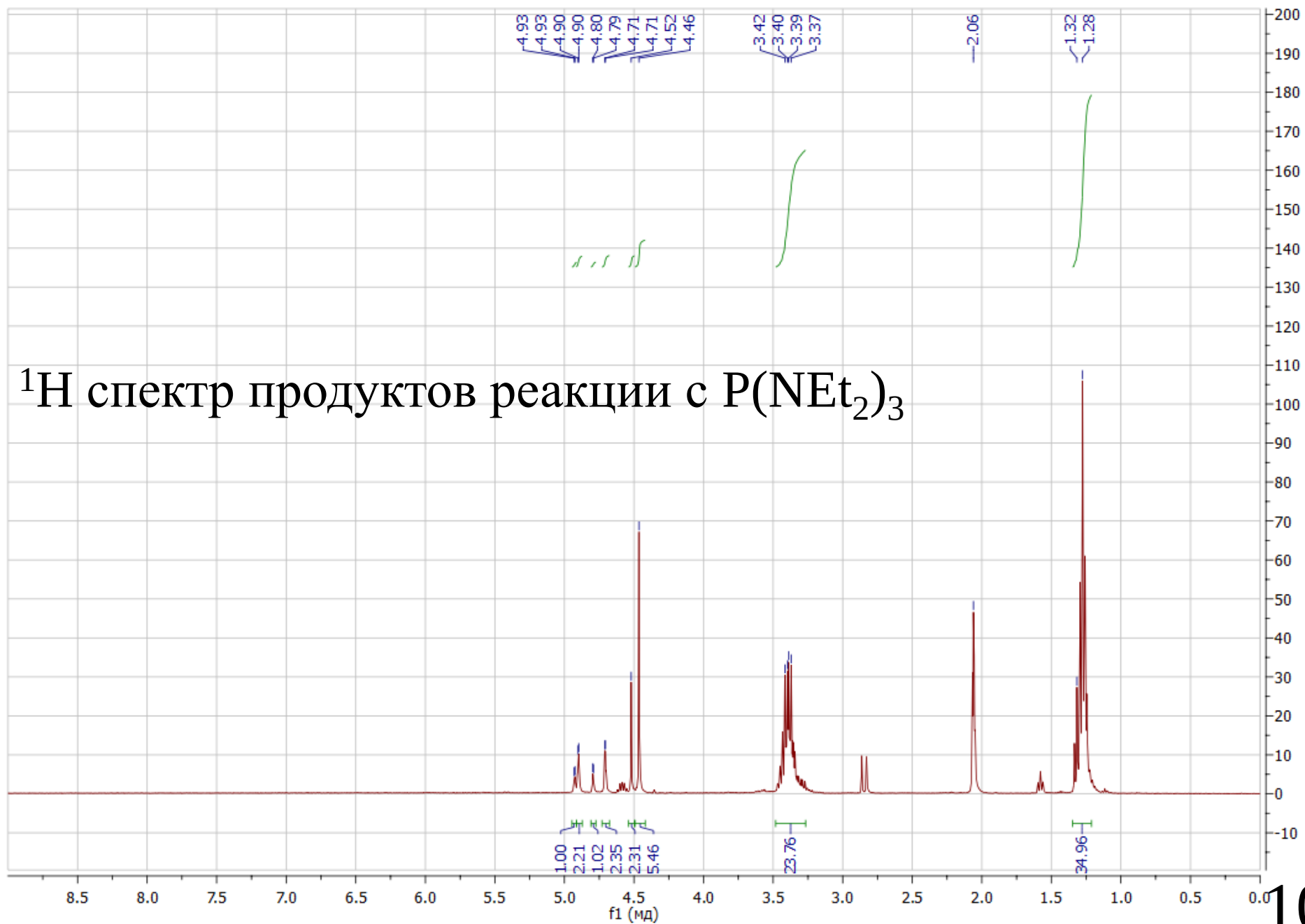
- Образуются только ферrocениламинофосфониевые соли и ферrocен
- Скорость реакции коррелирует со стерическими затруднениями
- Возможный механизм сходен с реакцией с фосфинами



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ спектр продуктов реакции с $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$



^1H спектр продуктов реакции с $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$



Механизм реакции ферроцена с аминофосфинами

Выводы

- Установлено, что нуклеофильные реакции ферроцения с третичными аминоксффинами приводят к образованию только ферроцениламиноксффониевых солей
- Показана зависимость устойчивости продуктов и скорости реакции от стерических требований и акцепторности заместителей
- Предложен механизм реакции ферроцения с третичными аминоксффинами
- Предложен простой способ синтеза ферроцениламиноксффониевых солей, как подход к функционализации ферроцена

Спасибо за внимание!

Пути дальнейшего развития

- Расширение круга нуклеофилов
($\text{CyP}(\text{NEt}_2)_2$, Cy_2PNEt_2)
- Уточнение механизма реакции
- Выяснение причин разложения продуктов
- Изучение химии
ферроцениламинофосфониевых солей

Возможные продукты разложения

○ Основное вещество

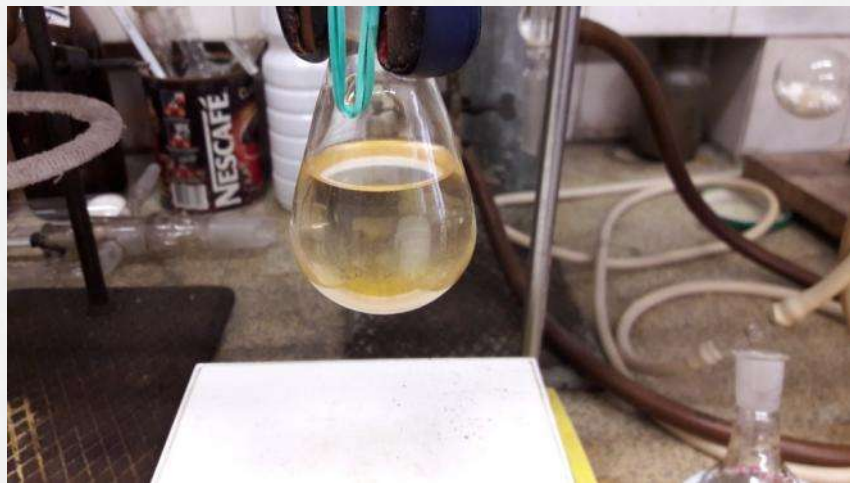
○ Продукты разложения

Возможные причины разложения

- Малые стерические требования
- Акцепторность заместителей дестабилизирует заряд на фосфоре
- Донорность заместителей активирует электронную пару на фосфоре

Выделение продуктов

1. Высаживание в Et_2O при интенсивном перемешивании
2. Декантация
3. Колоночная хроматография
4. Медленное высаживание в холодном Et_2O



Высаженный и выделенный продукт

Применение ферроцена

- В лекарственных препаратах (Феррохин, Ферроцерон)
- Антидетонационные добавки в топливо
- Стандарт для электрохимических исследований

Применение ферроцена

- Кислота Льюиса
- Одноэлектронный мягкий окислитель
- Донор электронов

Ионные жидкости

- Фосфониевые ИЖ – зеленая альтернатива традиционным органическим растворителям
- Реакции гидрирования, гидроформилирования, ацилирования, нитрования, сульфирования, Дильса-Альдера и т.д.
- Превращения, с участием солей фосфония, имеющих решающее значение для механизма реакций

Производные ферроцена

- Применение в качестве хирального лиганда для асимметричного катализа
- Хиральные ферроценилфосфины имеют важную роль в энантиоселективных процессах
- Доступны, обладают стереоизомерией, легко контролировать свойства

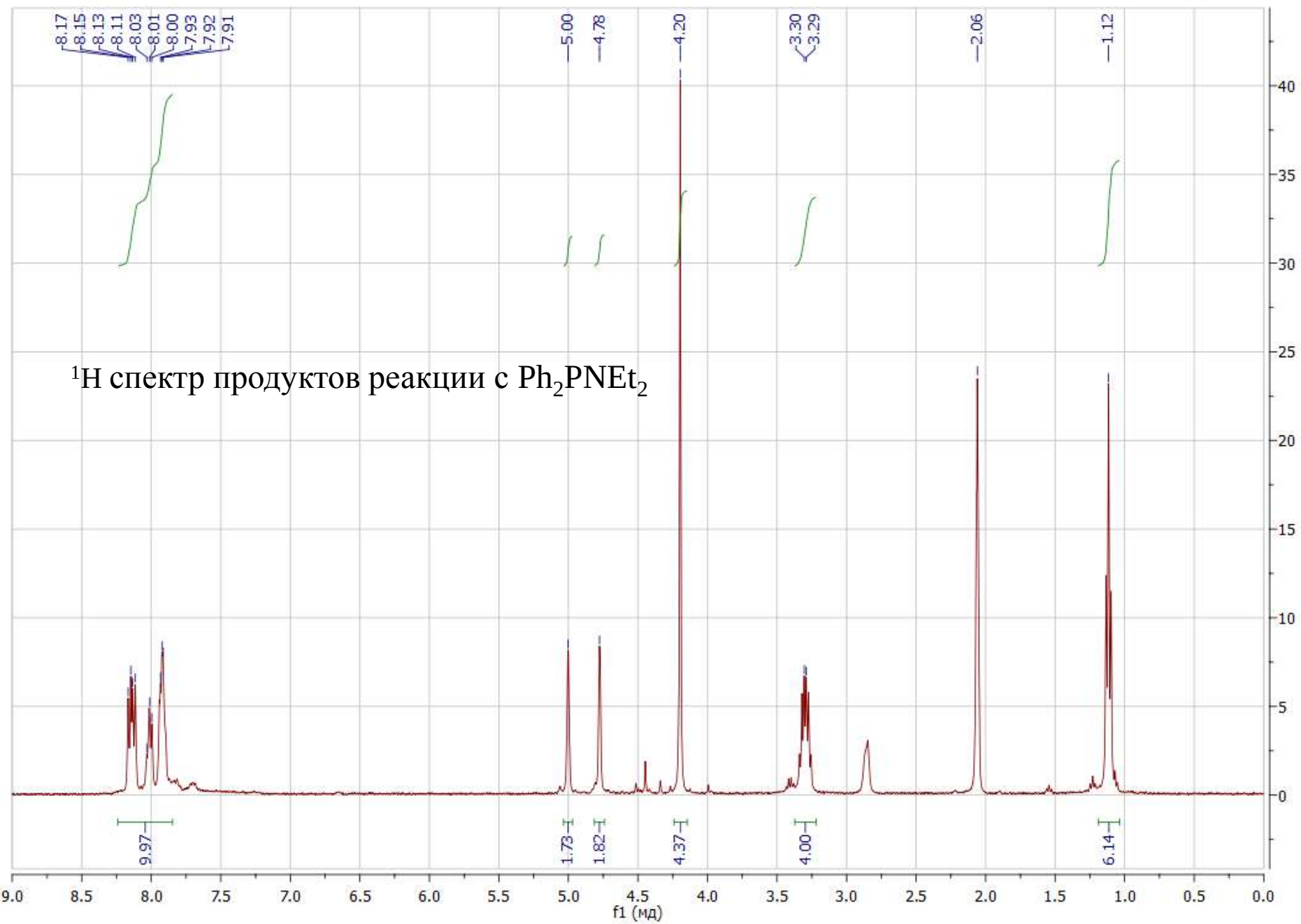
Ферроценильные ИЖ

- Структурирование поверхностей драгоценных металлов
- Добавки в аккумуляторы
- Многокомпонентный синтез

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ спектр продуктов реакции с Ph_2PNEt_2

51.31

f1 (МД)



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ спектр продуктов реакции с $\text{PhP}(\text{NEt}_2)_2$

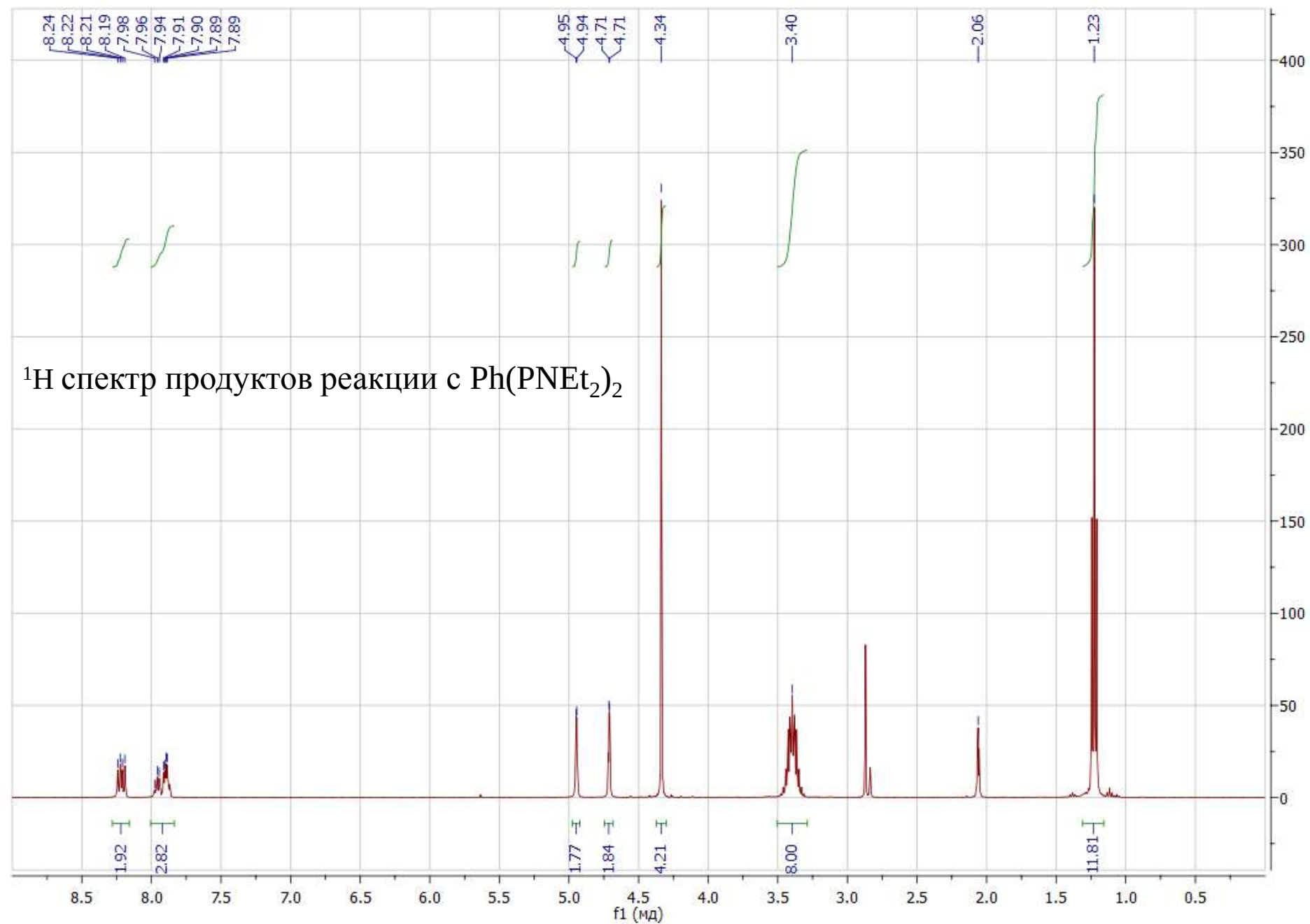
58.79

f1 (МД)

170 150 130 110 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10 -20 -30 -40 -50 -60 -70 -80 -90 -100

2400
2200
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
-200

^1H спектр продуктов реакции с $\text{Ph}(\text{PNEt}_2)_2$





Лаборатория микроанализа
ИНЭОС РАН



Химик	Чамкин				Лаб. №	101	(
					Регистр. №	784	
Шифр	Навеска, мг	% N	% C	% H			
	CAE-15						
	0.941	2.26	53.01	4.86			
	1.129	2.23	53.02	4.85			
Исполнитель	И.П.У.М.				Дата	24.01.16	

И.О. ЧАМКИН А.А.
С. МОС № 101
СОСТАВ $C_{26}H_{29}FeFeNP_2$
ИДР
CAE-15
784
C 53,17 %
H 4,98 %
N 2,38 %

