



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **114770** (13) **U**  
(51) МПК  
**C07F 9/54** (2006.01)  
**C01G 3/04** (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

<b>(21)</b> Номер заявки: <b>а 2013 14015</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Ленківська Тетяна Петрівна (UA),</b> <b>Нощенко Григорій Володимирович (UA),</b> <b>Салівон Наталія Федорівна (UA),</b> <b>Федина Михайло Федорович (UA)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>02.12.2013</b>	
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>27.03.2017</b>	
<b>(41)</b> Публікація відомостей про заявку: <b>25.04.2014, Бюл.№ 8</b>	<b>(73)</b> Власник(и): <b>ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ</b> <b>ЗАКЛАД "НАЦІОНАЛЬНИЙ</b> <b>ЛІСОТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ</b> <b>УКРАЇНИ",</b> вул. Ген. Чупринки, 103, м. Львів, 79057 (UA)
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту: <b>27.03.2017, Бюл.№ 6</b>	<b>(74)</b> Представник: <b>Йойко Віра Володимирівна</b>

**(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ АДДУКТУ ПРОПАРГІЛТРИФЕНІЛФОСФОНІУ БРОМІДУ З КУПРУМ (I) БРОМІДОМ****(57) Реферат:**

Спосіб отримання аддукту пропаргілтрифенілфосфонію броміду з купрум (I) бромідом складу  $R(C_3H_3)(C_6H_5)_3Br \cdot 2CuBr$  полягає у взаємодії металічної міді з водно-етанольним розчином, що містить купрум (II) бромід та пропаргілтрифенілфосфоній бромід з наступним самочинним виділенням осаду аддукту, або з наступним виділенням осаду аддукту при охолодженні розчину нижче температури, при якій відбувалася реакція. Аддукт містить одночасно реагент - алкінову компоненту клік-реакції 1,3-циклоприєднання азидів та алкінів - пропаргілтрифенілфосфоній бромід та каталізатор цієї ж реакції - купрум (I) бромід, не потребує захисту реакційної суміші від кисню повітря, не містить стадії відділення купрум (I) галогеніду від реакційної суміші, здійснюється без використання електрохімічного синтезу.

**UA 114770 U**



Корисна модель належить до галузі тонкого органічного синтезу та може бути використана для виготовлення іонообмінних смол, полімерних катіонних поверхнево-активних речовин, пластичних мас чи їх компонентів.

Відомо, що пропаргілтрифенілфосфоній бромід ( $\text{ptppBr}$ ) було використано для клік-функціоналізування азидопохідного поліметакрилової кислоти за реакцією 1,3-циклоприєднання азидів та алкінів [1]. При цьому група  $-\text{C}\equiv\text{CH}$  катіону  $\text{ptpp}^+$  приєднується до азидогруп  $-\text{N}_3$  ланок полімеру. Ця реакція в присутності іонів купруму (I) відбувається з високим ступенем перетворення (95 %) та високою швидкістю і тому є перспективною для функціоналізування полімерів. Каталізатор - купрум (I) бромід вводять у реакційне середовище розчиненим в диметилсульфоксиді. Молярне співвідношення в реакційній суміші азидогруп, молекул алкіну та купруму (I) броміду в [1] складало 1 до 1,1 до 0,5.

З поміж структурно вивчених аддуктів органічних похідних фосфонію з купрум (I) галогенідами ізостехіометричних за співвідношенням кількості фосфорорганічних катіонів та кількості атомів купруму (I) і броміду до аддукту, що утворюється при реалізації запропонованого нами способу, є бромocupрат бутилтрифенілфосфонію складу  $[\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2[\text{Cu}_4\text{Br}_6]$  [2], найближчими за складом фосфорорганічного катіона до  $\text{ptppBr}\cdot 2\text{CuBr}$  є бромocupрати (I) алілтрифенілфосфонію [3] та пропілтрифенілфосфонію [4]. Структура цих сполук утворена вищеназваними фосфорорганічними катіонами та галогенocupрат (I) аніонами. Галогенocupрати алілтрифенілфосфонію [3] одержані зміннострумним електрохімічним синтезом із етанольного розчину, що містив купрум (II) галогенід та алілтрифенілфосфоній галогенід. В інший спосіб, дрібнокристалічні галогенocupрати алілтрифенілфосфонію [3] одержані розчиненням купруму (I) галогеніду у етанольному розчині алілтрифенілфосфонію галогеніду та відділенням кристалів галогенocupрату алілтрифенілфосфонію, які утворюються за деякий час. Галогенocupрати бутилтрифенілфосфонію [2] та пропілтрифенілфосфонію [4] були одержані аналогічно до дрібнокристалічних алілтрифенілфосфонію галогенocupратів. Слід відзначити, що при розчиненні кристалічного купруму (I) галогеніду в етанольному розчині солі фосфонію, навіть при недостатці купруму (I) галогеніду, не відбувається повне його розчинення. Тобто, після стадії розчинення купруму (I) галогеніду слід швидко здійснювати відділення від реакційної суміші нерозчиненого купруму (I) галогеніду, оскільки виділення у вигляді осаду деякої кількості продукту починається відразу після додавання купруму (I) галогеніду і відбувається паралельно з його розчиненням. Зрозуміло, що при відділенні купруму (I) галогеніду фільтруванням або декантацією, частина продукту, який вже почав кристалізуватися, втрачається. Крім того, якщо синтез та відділення купруму (I) галогеніду проводити при доступі повітря, то реакційна суміш швидко починає зеленіти внаслідок окиснення купруму (I) галогеніду до купруму (II) гідроксоалогеніду. Крім того, жоден з перелічених аддуктів не містить алкінової компоненти, яка може вступати в клік-реакцію з органічними азидами.

Задача корисної моделі полягає в тому, що взаємодією металічної міді з водно-етанольним розчином, що містить купрум (II) бромід та пропаргілтрифенілфосфоній бромід  $\text{P}(\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH})(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}$  ( $\text{ptppBrx}$ ), одержують аддукт пропаргілтрифенілфосфонію броміду з купрум (I) бромідом -  $\text{ptppBr}\cdot 2\text{CuBr}$  у вигляді білого осаду, який промивають невеликою кількістю етанолу і висушують.

Запропонований нами спосіб приводить до утворення аддукту, що містить у своєму складі одночасно реагент-алкінову компоненту клік-реакції 1,3-циклоприєднання азидів та алкінів - пропаргілтрифенілфосфоній бромід та каталізатор реакції - купрум (I) бромід. Одержаний в цей спосіб аддукт, може бути використаний як реагент-алкінова компонента клік-реакції 1,3-циклоприєднання азидів та алкінів а також одночасно як каталізатор цієї ж реакції. Оскільки молярне відношення купрум (I) броміду до алкінової компоненти в складі аддукту є досить значним - 1 до 2, то для реакції 1,3-циклоприєднання азидів та алкінів аддукт варто використовувати в суміші з  $\text{ptppBr}$ .

Перевагою запропонованого нами способу також є те, що вдається одержати аддукт, який є стійким у вологому повітрі при кімнатній температурі та навіть при тривалому зберіганні на повітрі не зазнає помітного окиснення киснем повітря чи гідролізу вологою повітря.

Перевагою запропонованого способу є те, що під час одержання аддукту немає потреби захищати розчин від кисню повітря, немає потреби в стадії відділення купруму (I) галогеніду від реакційної суміші, що виключає втрати продукту пов'язані із стадією відділення, немає потреби в електрохімічному синтезі.

Спосіб отримання пропаргілтрифенілфосфоній броміду з купрум (I) бромідом складу  $\text{P}(\text{C}_3\text{H}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}\cdot 2\text{CuBr}$ , що полягає у окисно-відновній взаємодії 0,2 г металічної міді з 5 мл водно-етанольного (1:1) розчину, що містить 0,22 г (1 ммоль) купрум (II) бромід та 0,38 г (1 ммоль) пропаргілтрифенілфосфоній броміду при кімнатній температурі з утворенням через 5-

6 хв 0,58 г (вихід 87 % за  $\text{PtpBr}$ ) або при температурі  $+5^\circ\text{C}$  з утворенням через 10-12 хв 0,62 г (вихід 93 % за  $\text{PtpBr}$ ) білого осаду аддукту. Аддукт є добре розчинним в диметилсульфоксиді та незначно розчинним в етанолі. При огляді осаду за допомогою оптичного мікроскопа видно, що він складається з добре огранених безбарвних голчастих кристалів, у яких довжина, більша за ширину щонайменше в 30-50 разів. При зберіганні цих кристалів у відкритому посуді за нормальних умов протягом більш ніж 1 року непомітних змін їхнього кольору чи форми при огляді за допомогою оптичного мікроскопа, що має свідчити, що вони не окислилися киснем повітря та не гідролізувалися вологою повітря. При зміні умов синтезу або при перекристалізації аддукту із ДМСО не вдається одержати монокристалів, товщина яких достатня для здійснення їхнього дослідження методом рентгеноструктурного аналізу.

Елементний аналіз  $\text{P}(\text{C}_3\text{H}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}\cdot 2\text{CuBr}$ . Розраховано (%): Br (35,88), Cu (19,02), P (4,64), C (37,75), H (2,72). Знайдено (%): Br (35,75), Cu (18,91), P (4,24), C (37,90), H (2,56). Для вихідної сполуки  $\text{PtpBr}$  та для аддукту  $\text{PtpBr}\cdot 2\text{CuBr}$  одержані ІЧ-спектри поглинання, Фіг. 1 та Фіг. 2 відповідно. Порівняння ІЧ-спектрів обох сполук свідчить, що пропаргілтрифенілфосфоній іон входить до складу аддукту.

Для функціоналізування полі-3-азидопропілметакрилату  $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2)_n$  ( $\text{Pazpma}$ ) 50 мл 0,1 М розчину  $\text{Pazpma}$  в ДМСО додали 47 мл 0,1 М розчину  $\text{PtpBr}$  в ДМСО та 14 мл 0,1 М розчину  $\text{PtpBr}\cdot 2\text{CuBr}$  в ДМСО. Реакцію проводили при кімнатній температурі протягом 4 год. Отриманий полімер виділили і зважили. Ступінь перетворення, встановлений елементним аналізом, складає 95 %. Склад одержаного продукту можна виразити формулою  $(\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{PN}_3\text{O}_2)_n$ .

Джерела інформації:

1. B.S. Sumerlin, N.V. Tsarevsky, G. Louche, R.Y. Lee, K. Matyjaszewski Highly Efficient "Click" Functionalization of Poly(3-azidopropylmethacrylate) Prepared by ATRP // *Macromolecules*. - 2005. - Vol. 38. - P. 7540-7545.

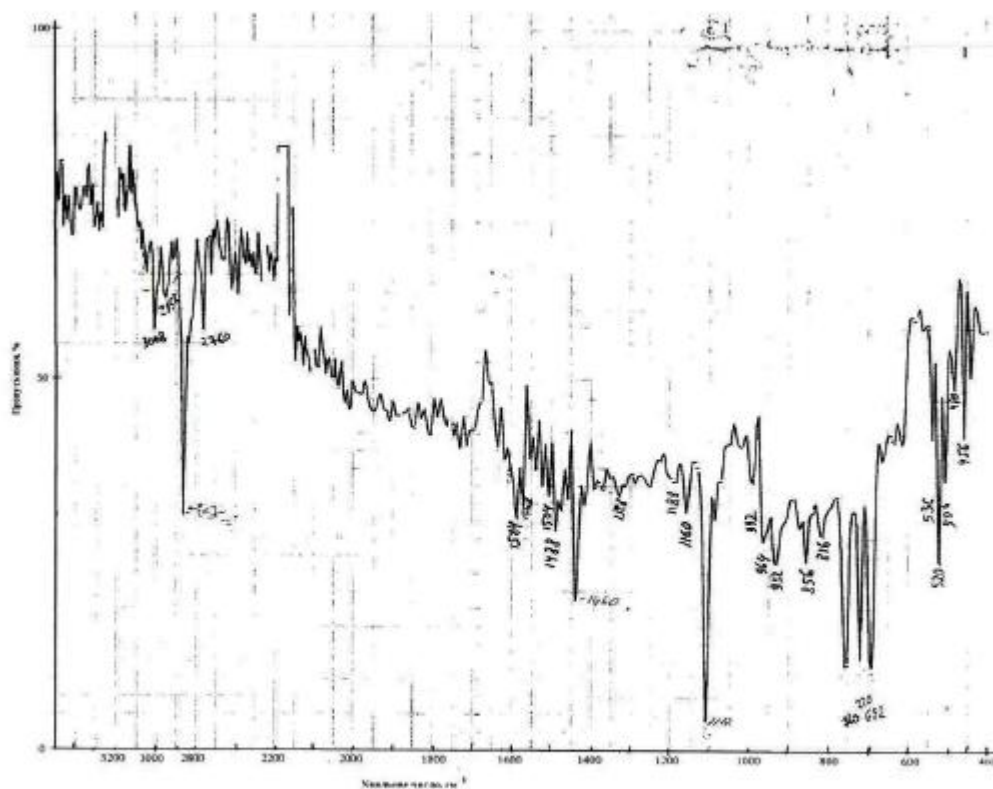
2. S. Andersson, S. Jagner Anionic configurations and ligand concentrations in butyltriphenylphosphonium dibromocuprate (I) and bis(butyltriphenylphosphonium) hexa-fi-bromotetrahedro-tetracuprate (I) // *Acta Chem. Scand. A*. - 1986. - Vol. 40. - P. 210-217.

3. Г.В. Нощенко, Н.Ф. Саливон, Б. Зарыхта, В.В. Олійник Синтез и кристаллические структуры галогенкупратов (I) аллилтрифенилфосфония // *Журн. структ. хим.* - 2013. - Т. 54. - № 1. - С. 136-140.

4. S. Andersson, S. Jagner Crystal structure of propyltriphenylphosphonium bromide dibromocuprate(I),  $[\text{P}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)_3][\text{CuBr}_2]$  // *Acta Chem. Scand.A*. - 1985. - Vol. 39. - P. 577-581.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб отримання аддукту пропаргілтрифенілфосфонію броміду з купрум (I) бромідом складу  $\text{P}(\text{C}_3\text{H}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}\cdot 2\text{CuBr}$ , що полягає у взаємодії металічної міді з водно-етанольним розчином, що містить купрум (II) бромід та пропаргілтрифенілфосфоній бромід з наступним самочинним виділенням осаду аддукту, або з наступним виділенням осаду аддукту при охолодженні розчину нижче температури, при якій відбувалася реакція, який **відрізняється** тим, що дозволяє одержати аддукт, що містить одночасно реагент - алкінову компоненту клік-реакції 1,3-циклоприєднання азидів та алкінів - пропаргілтрифенілфосфоній бромід та каталізатор цієї ж реакції - купрум (I) бромід, не потребує захисту реакційної суміші від кисню повітря, не містить стадії відділення купруму (I) галогеніду від реакційної суміші, здійснюється без використання електрохімічного синтезу.



Фиг. 1

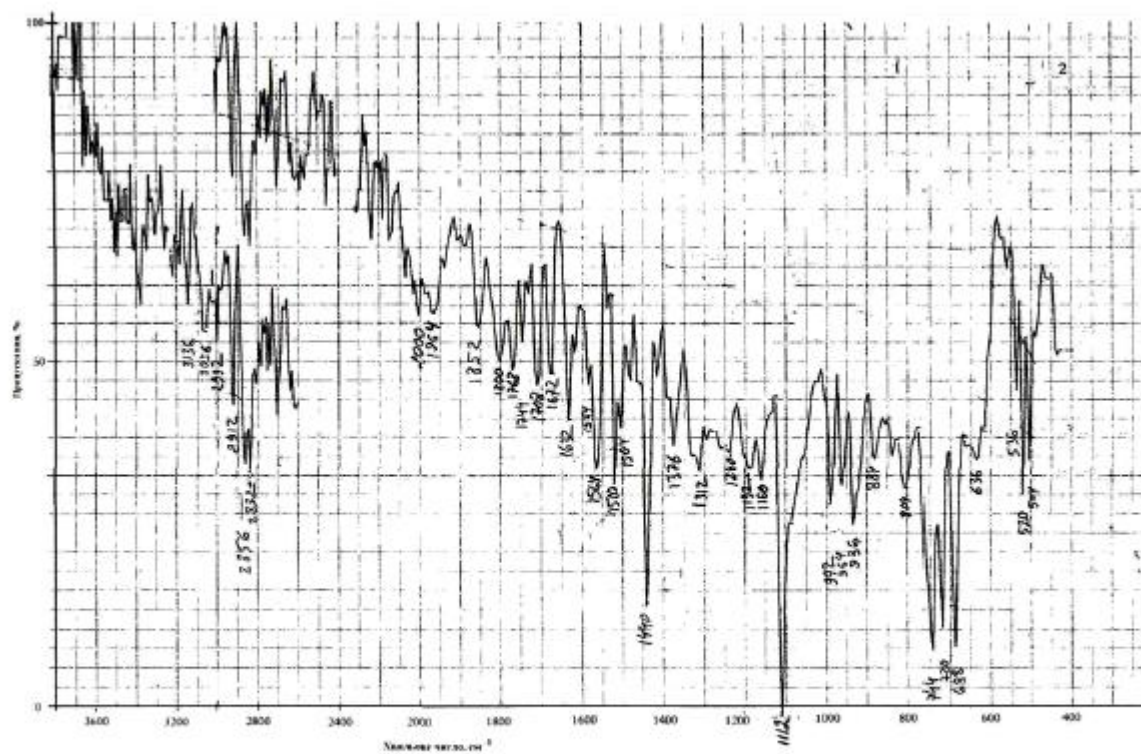


Fig. 2

Комп'ютерна верстка Т. Вахричева

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601