

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИРКУТСКИЙ ИНСТИТУТ ХИМИИ ИМ. А.Е. ФАВОРСКОГО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

МАТВЕЕВА ЕЛЕНА АЛЕКСАНДРОВНА

СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ФОСФИНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ С
ОБЪЕМНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТНОГО
ФОСФОРА

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Научный руководитель:
кандидат химических наук
В. А. Куимов

Иркутск – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. СИСТЕМЫ $P_{кр.}(P_4)/KOH/DMCO$ и $RH_3/KOH/DMCO$ В СИНТЕЗЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	11
(Литературный обзор).....	11
1.1. Фосфорилирование электрофилов системой $P_{кр.}(P_4)/KOH/DMCO$	11
1.1.1. Фосфорилирование алкинов элементарным фосфором.....	12
1.1.2. Фосфорилирование терминальных арилалкенов	14
1.1.2.1. Реакция элементарного фосфора со стиролом	14
1.1.2.2. Реакция элементарного фосфора с 2-винилнафталином	16
1.1.2.3. Реакция элементарного фосфора с α -метилстиролом.....	17
1.1.2.4. Реакция красного фосфора с 4-(<i>трет</i> -бутил)стиролом.....	17
1.1.2.5. Реакция красного фосфора с 4-метоксистиролом и 4- <i>трет</i> - бутоксистиролом	18
1.1.2.6. Реакция красного фосфора с 2-, 3-, 4-метилфенилэтенами и 2,4,6- -триметилфенилэтенем	20
1.1.3. Фосфорилирование интернальных арилалкенов	22
1.1.3.1. Реакция красного фосфора с аллилбензолами	22
1.1.3.2. Реакция красного фосфора с β -алкилстиролами.....	25
1.1.3.3. Реакция красного фосфора с 1 <i>H</i> -инденом.....	26
1.1.4. Фосфорилирование гетарилалкенов.....	28
1.1.4.1. Реакция элементарного фосфора с 2-винилпиридином.....	28
1.1.4.2. Реакция элементарного фосфора с 4-винилпиридином.....	29
1.1.4.3. Реакция красного фосфора с 2-метил-5-винилпиридином	29
1.1.5. Реакция элементарного фосфора с галогенпиридинами.....	30
1.1.6. Реакция красного фосфора с 1-бромнафталином	31
1.2. Фосфинирование электрофилов в системе $RH_3/KOH/DMCO$	34
1.2.1. Фосфин в реакциях замещения	34
1.2.1.1. Реакции фосфина с алкилгалогенидами	34
1.2.1.2. Реакции фосфина с арилгалогенидами	37

1.2.1.3. Реакции фосфина с галогенпиридинами	38
1.2.2. Фосфин в реакциях присоединения к терминальным алкенам	39
1.2.2.1. Гидрофосфинирование стирола и α -метилстирола	40
1.2.2.2. Гидрофосфинирование 2-винилнафталина	41
1.2.2.3. Гидрофосфинирование 4-(<i>трет</i> -бутил)стирола.....	41
1.2.2.4. Гидрофосфинирование 4-метоксистирола	42
1.2.2.5. Гидрофосфинирование 4-галогенстиролов	43
1.2.2.6. Гидрофосфинирование винилпиридинов	44
1.2.2.7. Гидрофосфинирование 2-винилтиофена и 2-винилфурана.....	46
1.2.3. Фосфин в реакциях присоединения к интернальным алкенам.....	47
ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА УДОБНЫХ МЕТОДОВ ФОРМИРОВАНИЯ СВЯЗИ УГЛЕРОД-ФОСФОР НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТНОГО ФОСФОРА..	50
2.1. Прямое фосфорилирование электрофилов системой Р _{кр} /КОН/ДМСО.....	50
2.1.1. Реакция α -метилстиролов с красным фосфором в сверхосновной суспензии КОН/ДМСО.....	50
2.1.2. Фосфорилирование димера- α -метилстирола системой Р _{кр} /КОН/ДМСО.....	57
2.1.3. Синтез 1,4-дифенилбутилфосфиновой кислоты из красного фосфора и 1,4-дифенилбутадиена-1,3	60
2.1.4. Фосфорилирование винил(триметил)силана системой Р _{кр} /КОН/ДМСО	63
2.2. Прямое фосфорилирование галогенидов конденсированных аренов элементным фосфором или фосфином в сверхосновных системах	64
2.2.1. Фосфорилирование 9-бромантрацена: синтез фосфиновой кислоты.....	64
2.2.2. Синтез ди(1-нафтил)фосфина из 1-бромнафталина и фосфина в сверхосновных системах	66
2.2.3. Синтез три(1-нафтил)фосфина	75
2.3. Реакция фуллерена (C ₆₀) с фосфинами.....	77

2.3.1. Присоединение RN_3 к C_{60} в радикальных условиях	77
2.3.2. Реакция вторичных фосфинов с C_{60} в некаталитических условиях	82
2.4. Свойства синтезированных соединений	88
2.4.1. Синтез палладиевого комплекса на основе трис(2-фенилпропил)фосфина и его каталитическая активность в реакции Соногаширы	88
2.4.2. Синтез палладиевых комплексов на основе три(1-нафтил)фосфина и их каталитическая активность в реакции Соногаширы	90
2.4.3. Медный комплекс с три(1-нафтил)фосфином	94
ГЛАВА 3. МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДРОБНОСТИ (экспериментальная часть)	97
3.1. Фосфорилирование α -метилстиролов системой $\text{P}_{\text{кр.}}/\text{KOH}/\text{DMCO}$	98
3.2. Фосфорилирование димера- α -метилстирола элементарным фосфором в сверхосновной системе	105
3.3. Синтез 1,4-дифенилбутилфосфиновой кислоты	107
3.4. Фосфорилирование винил(триметил)силана элементарным фосфором в присутствии сверхсильного основания	108
3.5. Синтез 9-антраценилфосфиновой кислоты	109
3.6. Реакция красного фосфора с 1-бромнафталином: синтез ди(1-нафтил)-фосфина	109
3.7. Синтез три(1-нафтил)фосфина	112
3.8. Реакция RN_3 с C_{60} в радикальных условиях	113
3.9. Реакция вторичных фосфинов с C_{60} в некаталитических условиях	114
3.10. Синтез палладиевого комплекса на основе трис(2-фенилпропил)-фосфина	116
3.10.1. Каталитическая активность комплекса 38 в реакции кросс-сочетания алкинов с 1-йод-4-нитробензолом	116
3.11. Синтез палладиевых комплексов на основе три(1-нафтил)фосфина	117
3.11.1. Каталитическая активность комплексов 43 и 44 в реакции кросс-сочетания 1-этинил-4-нитробензола с 1-йодаренами	119

3.12. Синтез медного комплекса с три(1-нафтил)фосфином	119
ВЫВОДЫ	120
СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ	122
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	123

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В настоящее время при разработке удобных подходов к получению фосфорорганических соединений особое внимание уделяется направленному синтезу органических фосфинов, фосфинхалькогенидов и фосфиновых кислот с объемными заместителями. Эти соединения привлекают внимание исследователей как эффективные лиганды для создания специальных металлокомплексных катализаторов, которые зачастую обладают большей каталитической активностью по сравнению с металлокомплексами, синтезированными, например, на основе традиционного трифенилфосфина [1-6]. Кроме того, органические фосфины и их производные с объемными заместителями используются в качестве эффективных прекурсоров лекарственных средств [7-9], стабилизаторов наночастиц [10-12], исходных соединений для люминесцентных материалов [13-14], экстрагентов благородных металлов и трансурановых элементов [15-16]. Вместе с тем классические методы получения этих ключевых фосфорорганических соединений не отвечают современным экологическим требованиям, предъявляемым к органическому синтезу, так как основаны на использовании агрессивных и токсичных галогенидов фосфора и металлоорганических реагентов. Поэтому создание, разработка и развитие простых, технологичных и экологически более безопасных синтетических подходов к формированию связи углерод-фосфор непосредственно из элементного фосфора становится все более актуальной задачей.

Среди таких бесхлорных методов синтеза фосфорорганических соединений следует отметить исследования, активно проводимые в научной школе академика О.Г. Синяшина (Россия) [17, 18]. Этими учеными разработаны эффективные способы электрохимической и электрокаталитической активации белого фосфора. Хорошо известны также работы итальянских химиков, проводимые под руководством профессора М. Перуззини (Италия) в области функционализации белого фосфора под

действием комплексов переходных металлов [19-21]. В Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН под руководством академика Б.А. Трофимова реализован и активно разрабатывается оригинальный и эффективный метод активации элементного фосфора в присутствии сверхосновных каталитических систем типа гидроксид щелочного металла/полярный негидроксильный растворитель (ДМСО, ГМФТА) или в условиях межфазного катализа [22, 23]. Этот метод позволил синтезировать востребованные органические фосфины, фосфиноксиды и фосфиновые кислоты в экологически приемлемых условиях из элементного фосфора (или генерируемого из него фосфина) и доступных органических электрофилов (алкены, ацетилены, органилгалогениды). Настоящая работа является логическим продолжением развития этой реакции.

Исследования проводились в соответствии с планом НИР ИрИХ СО РАН по теме: "Направленный синтез на базе ацетилена и его производных новых универсальных строительных блоков, биологически активных соединений, мономеров, макромолекул и гибридных нанокомпозитов с целью получения веществ и материалов для высоких технологий" (№ гос. Регистрации 01201061738). Отдельные разделы работы проводились при финансовой поддержке Совета при Президенте РФ по грантам и государственной поддержке ведущих научных школ (гранты НШ-156.2014.3, 7145.2016.3), Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-03-01257-а).

Цель работы – направленный синтез ранее не известных или труднодоступных органических фосфинов, фосфиноксидов и фосфиновых кислот с объемными радикалами на основе элементного фосфора.

Для достижения поставленной цели предполагалось решить следующие задачи:

- реализовать прямые реакции элементного фосфора со слабоэлектрофильными реагентами (замещенные стирола, винилсиланы, галогениды конденсированных аренов) в сверхосновных системах типа

КОН/ДМСО или $t\text{BuOM}$ ($M = \text{Na}, \text{K}$)/ДМСО и разработать на основе этих реакций удобный подход к получению органических вторичных и третичных фосфинов, их фосфиноксидов и Н-фосфиновых кислот;

- на основе фосфорилирования 1-бромнафталина и фуллерена C_{60} фосфином (генерируемым из красного фосфора в водно-щелочной среде) разработать удобные методы синтеза органических фосфинов и их окисленных производных, содержащих объемные заместители;

- синтезировать практически важные металлокомплексы, используя в качестве лигандов третичные фосфины с объемными радикалами.

Научная новизна и практическая значимость работы.

Получила дальнейшее развитие реакция прямого фосфорилирования органических субстратов системой элементарный фосфор/сверхсильное основание. В этот процесс были введены новые или ранее малоизученные слабоэлектрофильные реагенты с объемными радикалами: α -метилстиролы, 2,4-дифенил-4-метил-1-пентен, 1,4-дифенилбутадиен-1,3, 9-бромантрацен, винил(триметил)силан. В результате предложены удобные методы синтеза перспективных органических фосфинов, фосфиноксидов и фосфиновых кислот, выход и соотношение которых зависит от строения исходных реагентов и условий эксперимента.

На основе реакции α -метил- и 4-хлор- α -метилстиролов с красным фосфором в суспензии КОН/ДМСО, протекающей при нагревании (110-130°C) или при дополнительной микроволновой активации, разработаны условия направленного синтеза соответствующих вторичных и третичных фосфинов, фосфиноксидов и Н-фосфиновых кислот, выход которых достигает 78%.

Впервые реализовано прямое фосфорилирование 2,4-дифенил-4-метил-1-пентена (димера α -метилстирола), 1,4-дифенилбутадиена-1,3 и 9-бромантрацена триадой $\text{P}_{\text{кр}}/\text{KOH}/\text{DMSO}$ (60-120°C), приводящее к

образованию с хорошим выходом 4-метил-2,4-дифенилпентилфосфиновой, 1,4-дифенилбутилфосфиновой и 9-антраценилфосфиновой кислот, соответственно.

Получена новая фундаментальная информация о возможности использования винилсиланов как электрофилов в реакции с красным фосфором под действием сверхсильного основания.

Ди- или три(1-нафтил)фосфины синтезированы с хорошим выходом реакцией фосфина (генерируемого из красного фосфора и водного КОН) с 1-бромнафталином в сверхосновной системе трет-бутилат щелочного металла/ДМСО.

Впервые реализована реакция фосфина с фуллереном (C_{60}), в результате чего синтезированы новые функциональные фосфорсодержащие олигофуллерены.

На основе полученных трис(2-фенилпропил)фосфина и три(1-нафтил)фосфина синтезированы новые комплексы с палладием (II), проявившие каталитическую активность в реакции Соногаширы.

Получен и структурно охарактеризован не известный ранее комплекс Cu(I) с три(1-нафтил)фосфином, обладающий фотолюминесцентными свойствами

Достоверность и надёжность результатов основана на использовании современных методов синтеза и анализа органических соединений – 1D и 2D спектроскопии ЯМР, рентгеноструктурного анализа, ИК и ЭПР спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

Личный вклад автора заключается в планировании, выполнении и анализе экспериментальных исследований, а также в подготовке и написании публикаций.

Апробация работы и публикации. Результаты настоящей работы были представлены на Всероссийской и Международной конференциях: "ОргХим-2016" (С.-Петербург, 2016); "V Научные чтения, посвященные

памяти академика А. Е. Фаворского" (Иркутск, 2017); "Фаворский-2017" (Иркутск, 2017).

По материалам диссертационной работы опубликованы 8 статей и тезисы 4 докладов.

Объём и структура работы. Работа изложена на 143 страницах текста. Первая глава (обзор литературы) посвящена рассмотрению известных методов фосфорилирования алкенов, алкинов и органилгалогенидов элементарным фосфором или фосфином в присутствии сверхоснования КОН/ДМСО; вторая – изложению и обсуждению результатов собственных исследований; необходимые экспериментальные подробности приведены в третьей главе. Завершается рукопись выводами и списком литературы (163 ссылки).

ГЛАВА 1. СИСТЕМЫ $P_{кр.}(P_4)/KOH/DMCO$ и $PH_3/KOH/DMCO$ В СИНТЕЗЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(Литературный обзор)

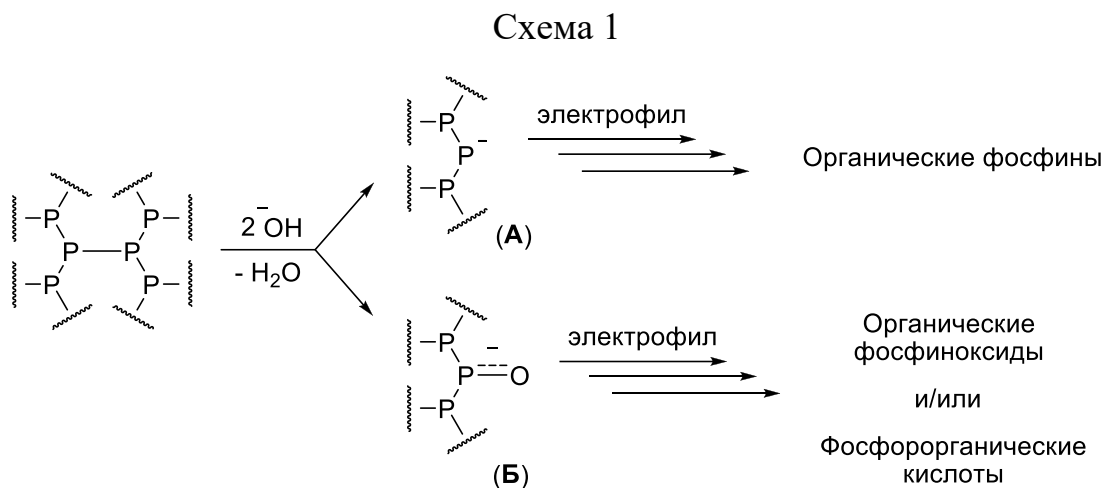
Поскольку диссертация в основном посвящена реакциям электрофилов (арилалкенов и арилгалогенидов) с красным фосфором (или генерируемым из него фосфином) в сверхосновной среде, в данном литературном обзоре целесообразно было рассмотреть известные методы фосфорилирования алкенов, алкинов и органических галогенидов элементарным фосфором и фосфином в присутствии сверхоснований типа гидроксид щелочного металла/полярный негидроксильный растворитель. Это позволит оценить собственные результаты (их новизну, актуальность, фундаментальность и практическую значимость), полученные при выполнении данной работы.

В качестве растворителя рассмотрен только ДМСО, т.к. он обладает рядом преимуществ по сравнению с другими растворителями. ДМСО является универсальным растворителем и способен растворять очень многие неорганические и органические соединения. Как растворитель он превосходит даже воду, вследствие чего получил титул «сверхрастворитель». Кроме того, ДМСО – биполярный апротонный растворитель. Он менее токсичен, чем другие представители этой группы, такие как диметилформамид, диметилацетамид, N-метил-2-пирролидон, ГМФТА. Высокая температура кипения делает его очень удобным растворителем для проведения реакций при нагревании. Еще одним важным преимуществом является его невысокая стоимость, что делает его доступным [24].

1.1. Фосфорилирование электрофилов системой $P_{кр.}(P_4)/KOH/DMCO$

Известно, что элементарный фосфор (красный и белый) в сверхосновной системе $KOH/DMCO$ и в присутствии незначительных количеств воды генерирует полифосфид- и полифосфинит-анионы [25-27]. Далее эти высоконуклеофильные частицы реагируют с различными электрофилами,

приводя, в конечном счете, к фосфинам (когда конкуренцию за электрофильный центр выигрывают полифосфид-анионы) или фосфиноксидам и фосфиновым кислотам (если более активными конкурентами оказываются полифосфинит-анионы) (Схема 1).

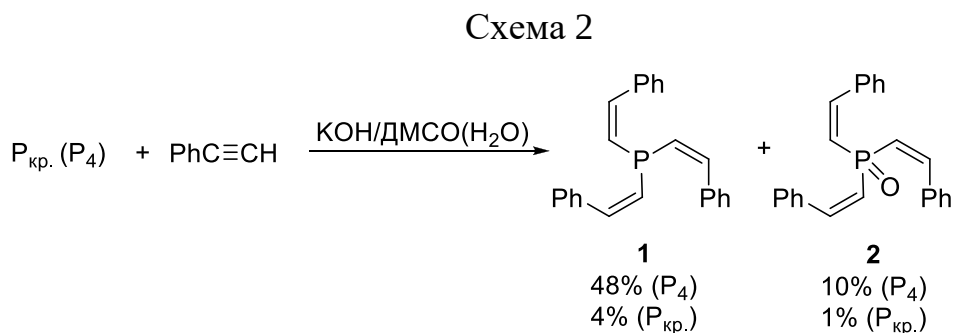


Электрофилы = ацетилены, алкены, органилгалогениды

1.1.1. Фосфорилирование алкинов элементарным фосфором

Реакция элементарного фосфора с фенилацетиленом

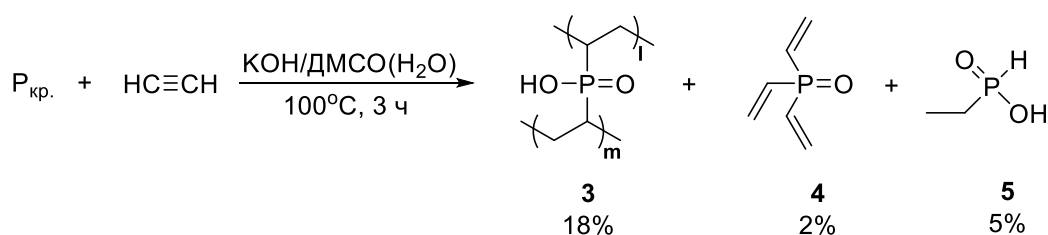
На примере фенилацетилена впервые было показано, что элементарный фосфор взаимодействует с арилацетиленами в системе КОН/полярный негидроксильный растворитель (ДМСО)/H₂O при комнатной температуре, образуя Z-изомеры три(стирил)фосфина **1** и его оксида **2** (выходы 48 и 10% для белого фосфора и, 4 и 1% для красного фосфора, соответственно (Схема 2) [28].



Реакция красного фосфора с ацетиленом

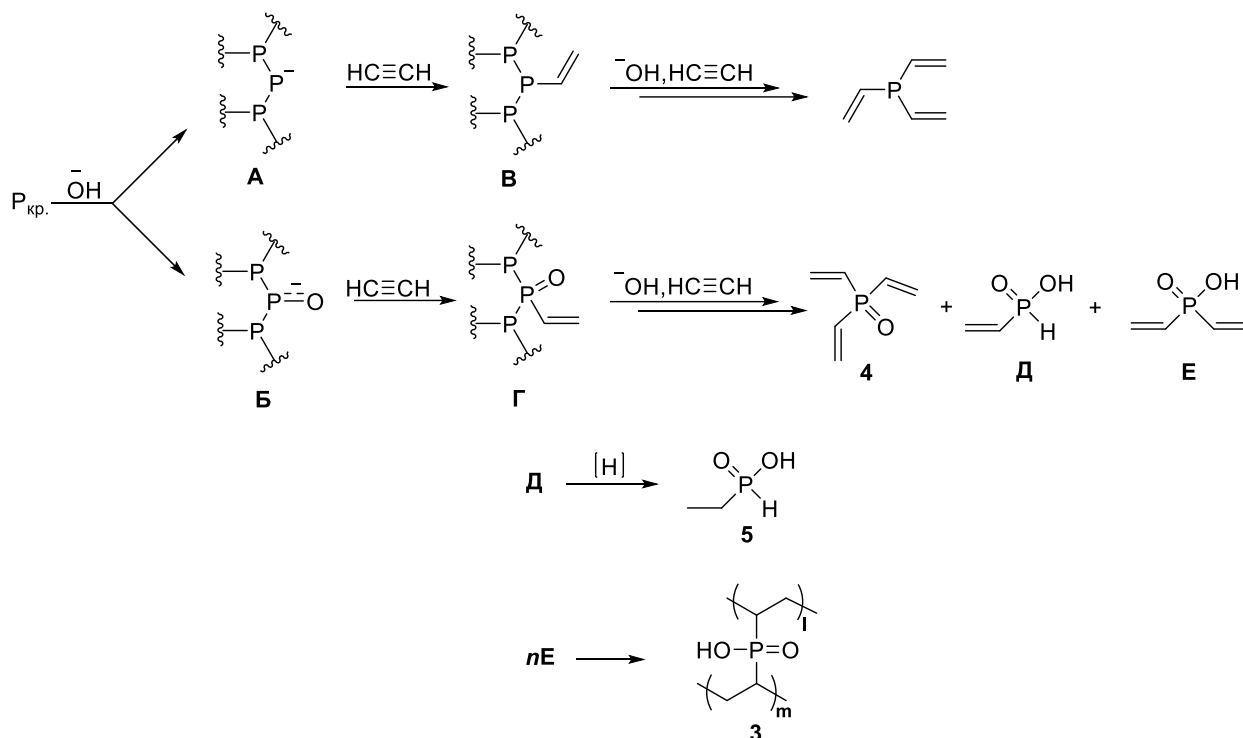
Позже в качестве простейшего алкина в данную реакцию был вовлечен незамещенный ацетилен [29]. Эксперимент проводили в автоклаве при 100°C в течение 3 часов. Основным продуктом реакции оказался полимер дивинилфосфиновой кислоты **3** с выходом 18%. В качестве побочных фосфорорганических продуктов выделены тривинилфосфиноксид **4** и этилфосфиновая кислота **5**, выход которых 2 и 5%, соответственно (Схема 3).

Схема 3



Авторы предположили, что реакция фосфорилирования ацетилена красным фосфором, протекает по аналогии с ранее приведенным механизмом (Схема 1) с участием полифосфид- (**А**) и полифосфинит-анионов (**Б**), которые образуются при расщеплении Р-Р связи элементарного фосфора в системе $KOH/DMCO(H_2O)$. Далее они присоединяются к ацетилену с образованием интермедиатов **В** и **Г** (Схема 4). Последующее расщепление Р-Р связей в образовавшихся интермедиатах приводит к тривинилфосфину (в случае фосфид-ионов), тривинилфосфиноксиду **4**, моно- **Д** и дивинилфосфиновым **Е** кислотам (в случае фосфинит-ионов).

Схема 4



1.1.2. Фосфорилирование терминальных арилалкенов

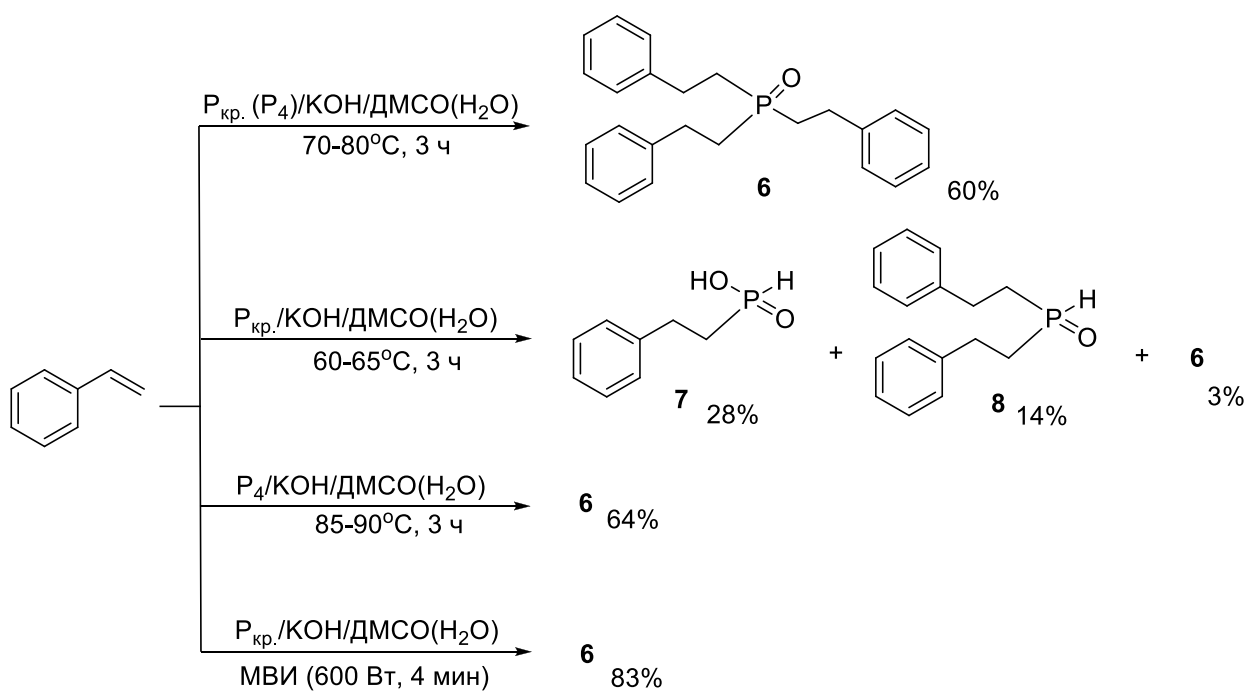
1.1.2.1. Реакция элементарного фосфора со стиролом

Один из методов получения важных и труднодоступных фосфорорганических соединений основан на реакции элементарного фосфора с арилалкенами (реакция Трофимова-Гусаровой).

В работе [27] установлено, что в системе $KOH/DMCO(H_2O)$ красный и белый фосфор реагируют со стиролом (слабоэлектрофильный алкен) при температуре $70-80^\circ C$, образуя трис(2-фенилэтил)фосфиноксид **6** с выходом 60% и бис(2-фенилэтил)фосфиновую кислоту в незначительных количествах (Схема 5). Реакция красного фосфора со стиролом при более низкой температуре ($60-65^\circ C$) [30] протекает с образованием следующих аддуктов: 2-фенилэтилфосфиновая кислота **7**, бис(2-фенилэтил)- **8** и трис(2-фенилэтил)фосфиноксиды **6**, выход которых 28, 14 и 3%, соответственно (Схема 5). Кроме того, образуется 2-фенилэтилфосфин (3%) и следы бис(2-фенилэтил)фосфина.

Авторам [31] удалось увеличить выход трис(2-фенилэтил)фосфиноксида **6** до 64% реакцией стирола с белым фосфором в системе КОН/ДМСО(Н₂О) при температуре 85-90°C (Схема 5). В случае же красного фосфора повысить выход третичного фосфиноксида **6** удалось до 83% при использовании микроволнового облучения (600 Вт, 4 мин) (Схема 5) [32].

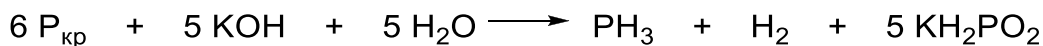
Схема 5



По мнению авторов, продукты фосфорилирования стирола образуются в результате нуклеофильного присоединения к двойной связи арилалкена полифосфид- (А) или полифосфинит-анионов (Б) (Схема 1).

Вместе с тем, авторы предположили, что фосфиновая кислота **7** может формироваться при взаимодействии стирола с гипофосфитом калия, который образуется из красного фосфора и КОН (Схема 6). Однако дополнительными экспериментами было доказано, что реакция стирола с гипофосфитом калия не реализуется [30].

Схема 6

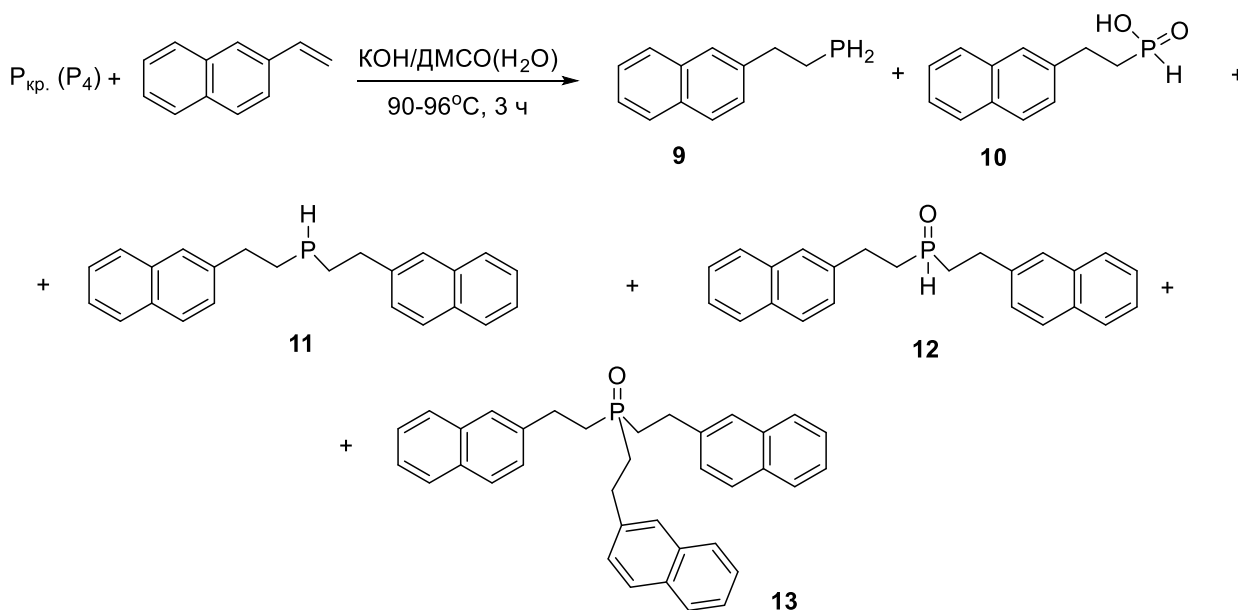


1.1.2.2. Реакция элементарного фосфора с 2-винилнафталином

Система элементарный фосфор/КОН/ДМСО(Н₂О) оказалась также подходящей для фосфорилирования 2-винилнафталиина. В работе [33] установлено, что красный фосфор взаимодействует с 2-винилнафталином (90-96°C, 3 ч) в системе КОН/ДМСО(Н₂О) с образованием следующих аддуктов: 2-(2-нафтил)этилфосфин **9**, 2-(2-нафтил)этилфосфиновая кислота **10**, бис[2-(2-нафтил)этил]фосфин **11**, бис[2-(2-нафтил)этил]фосфиноксид **12** и трис[2-(2-нафтил)этил]фосфиноксид **13**, выход которых 6, 5, ~1, 2 и 6% (Схема 7). В аналогичных условиях эффективность белого фосфора значительно выше: суммарный выход фосфорорганических соединений выше в 2 раза, по сравнению с красным фосфором.

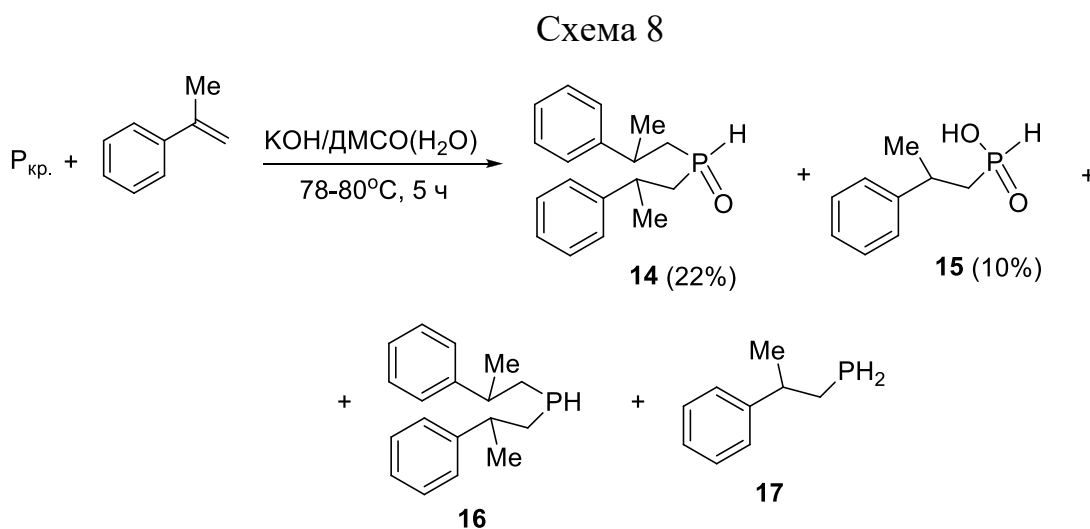
Развивая полученную методику, этим же авторам [34] удалось направить синтез на получение третичного фосфиноксида **13** с более высоким выходом (58% для белого фосфора и 44% для красного фосфора).

Схема 7



1.1.2.3. Реакция элементарного фосфора с α -метилстиролом

Один из способов синтеза вторичного фосфиноксида и фосфиновой кислоты реакцией Трофимова-Гусаровой основан на взаимодействии α -метилстирола с красным фосфором [30]. Присутствие метильного заместителя в α -положении двойной связи, оказывает влияние на его взаимодействие с красным фосфором. В отличие от незамещенного стирола (см. раздел 1.1.2.1), фосфорилирование α -метилстирола протекает при более высокой температуре 78-80°C с образованием бис(2-фенилпропил)фосфиноксида **14** (22%) и 2-фенилпропилфосфиновой кислоты **15** с выходом 10%. Кроме того, среди продуктов реакции также были идентифицированы бис(2-фенилпропил)фосфин **16** и 2-фенилпропилфосфин **17** с суммарным выходом не более 3 % (Схема 8).

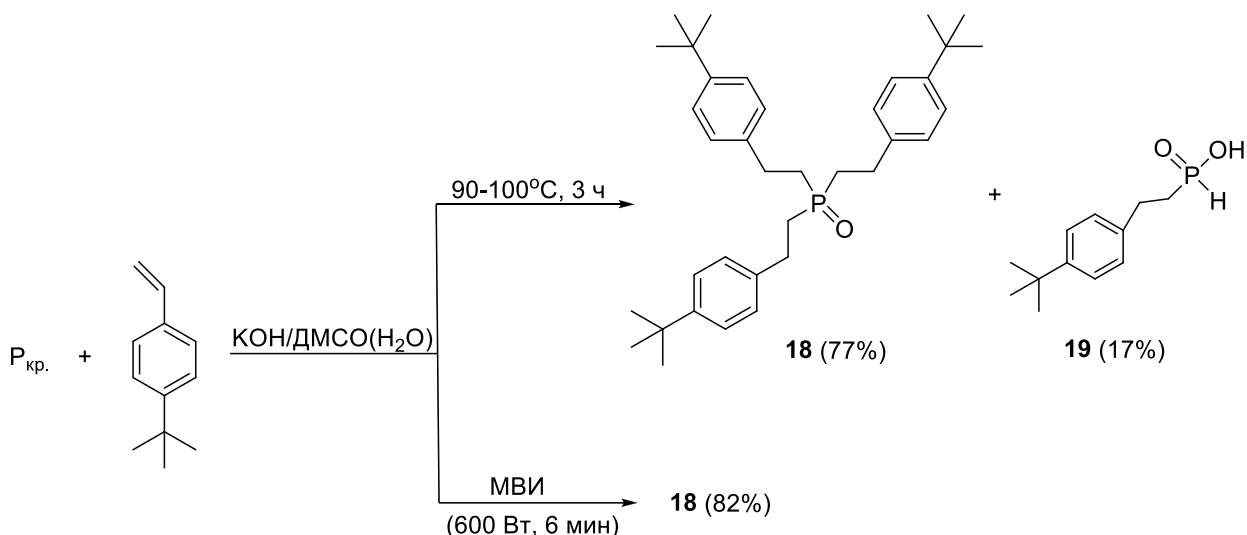


1.1.2.4. Реакция красного фосфора с 4-(*трет*-бутил)стиролом

Авторами работы [35] представлены данные об успешном использовании 4-замещенных стиролов в реакции Трофимова-Гусаровой. Так в реакцию был вовлечен 4-(*трет*-бутил)стирол. Несмотря на электронодонорный заместитель, который, как полагали авторы, должен был замедлить нуклеофильное присоединение, данный стирол достаточно легко вступает в реакцию с красным фосфором в сверхосновной системе (90-100°C,

3 ч) с образованием трис[4-(*трет*-бутил)фенилэтил]фосфиноксида **18** и 4-(*трет*-бутил)фенилэтилфосфиновой кислоты **19** с выходом 77 и 17%, соответственно (Схема 9).

Схема 9

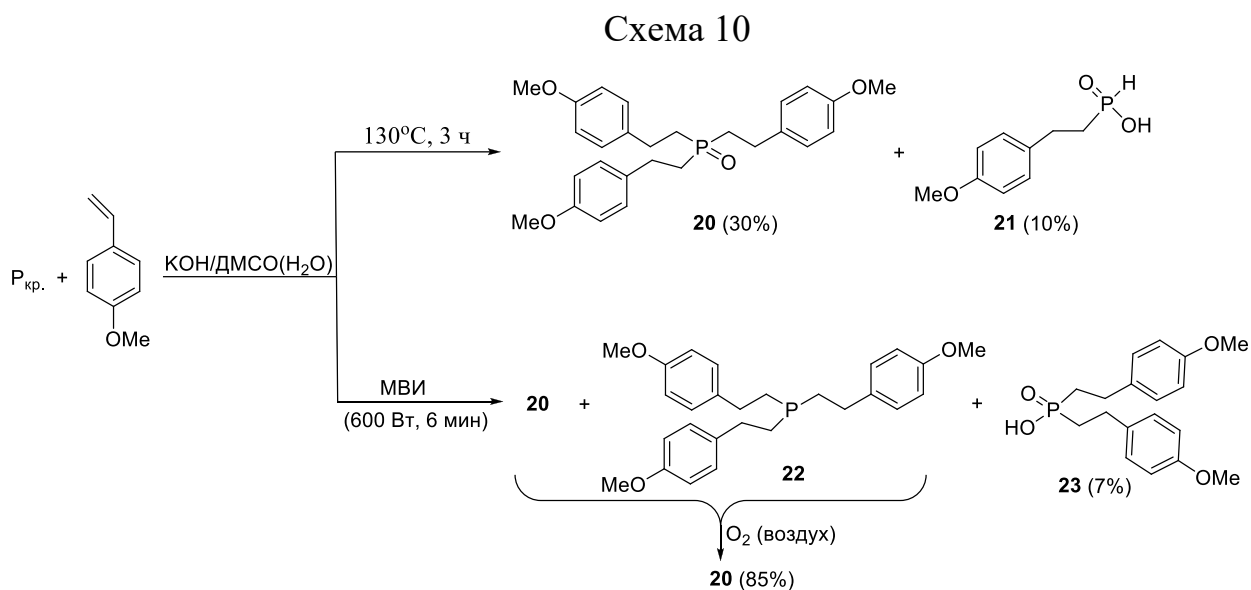


Использование микроволновой активации (600 Вт, 6 мин) при прочих равных условиях позволило селективно получить третичный фосфиноксид **18** с выходом 82% (Схема 9).

1.1.2.5. Реакция красного фосфора с 4-метоксистиро́лом и 4-*трет*-бутоксистиро́лом

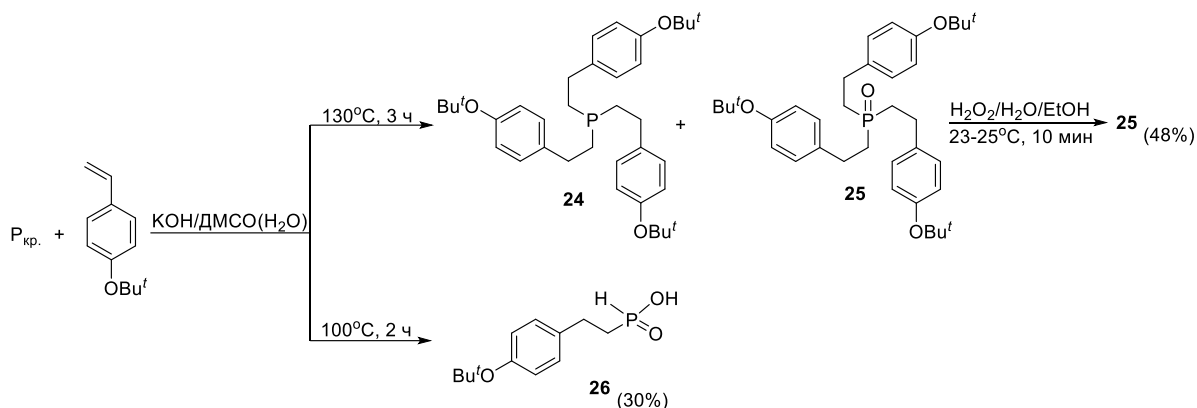
В работах [36, 37] впервые осуществили нуклеофильное присоединение фосфорцентрированных нуклеофилов к винил(4-алкокси)бензолам. Реакция 4-метоксистиро́ла с красным фосфором [36] реализуется в высокоосновной суспензии $KOH/DMCO$ в присутствии небольших добавок воды и гидрохинона (ингибитор полимеризации алкенов) при $130^\circ C$ (3 ч) приводя к трис[2-(4-метоксифенил)этил]фосфиноксиду **20** и 2-(4-метоксифенил)этилфосфиновой кислоте **21** с выходами 30 и 10%, соответственно (Схема 10).

Микроволновое промотирование данной реакции сокращает время процесса и позволяет изменить ее хемонаправленность. Наряду с третичным фосфиноксидом **20** образуется третичный фосфин **22** (соотношение 1:1) с общим выходом 88%. Окисление полученной смеси кислородом воздуха позволило авторам получить третичный фосфиноксид **20** с выходом 85%. Кроме того, в качестве побочного продукта реакции была выделена бис[2-(4-метоксифенил)этил]фосфиновая кислота **23** (7%) (Схема 10).



Позднее в работе [37] прямым фосфорилированием 4-*трет*-бутоксифенилэтена в высокоосновной системе ($130^\circ C$, 3 ч), авторы получили ранее недоступные третичный фосфин **24** и его оксид **25** в соотношении 1:1. При последующем окислении полученной смеси раствором $H_2O_2/H_2O/EtOH$ ($23-25^\circ C$, 10 мин), выделен чистый третичный фосфиноксид **25** с выходом 48%. Уменьшение температуры реакции до $100^\circ C$ позволило получить фосфиновую кислоту **26** с выходом 30% (Схема 11).

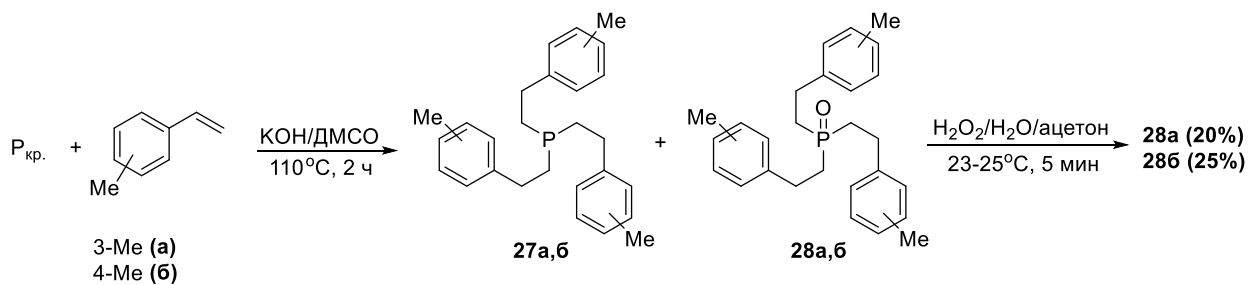
Схема 11



1.1.2.6. Реакция красного фосфора с 2-, 3-, 4-метилфенилэтенами и 2,4,6-триметилфенилэтеном

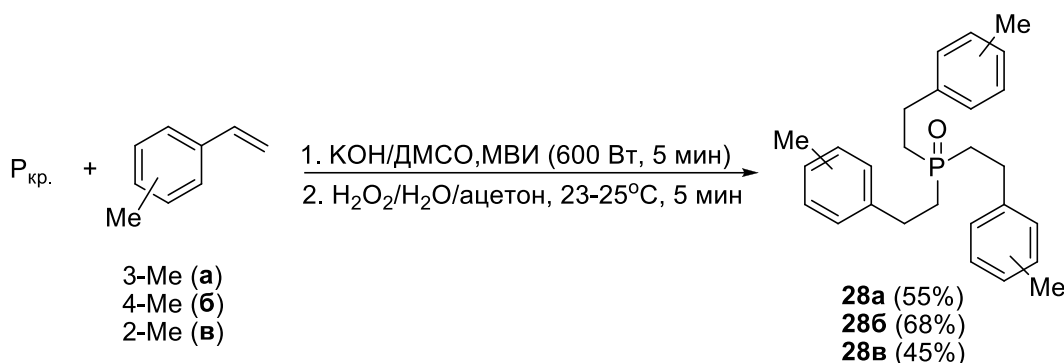
В работах [38, 39] провели фосфорилирование ароматических алкенов, содержащих алкильные заместители в разных положениях бензольного кольца, с целью выяснения влияния заместителей на присоединение к винильной группе Р-центрированных нуклеофилов. Оказалось, что красный фосфор реагирует с 3-, 4-метилстиролами в системе $KOH/DMSO(H_2O)$ при $100^\circ C$, 2 ч с образованием третичных фосфинов **27a,б** и их оксидов **28a,б** в соотношении 1:1. После окисления полученных соединений водным раствором перекиси водорода, авторы выделили фосфиноксиды **28a,б** с выходом 20 и 25%, соответственно (Схема 12).

Схема 12



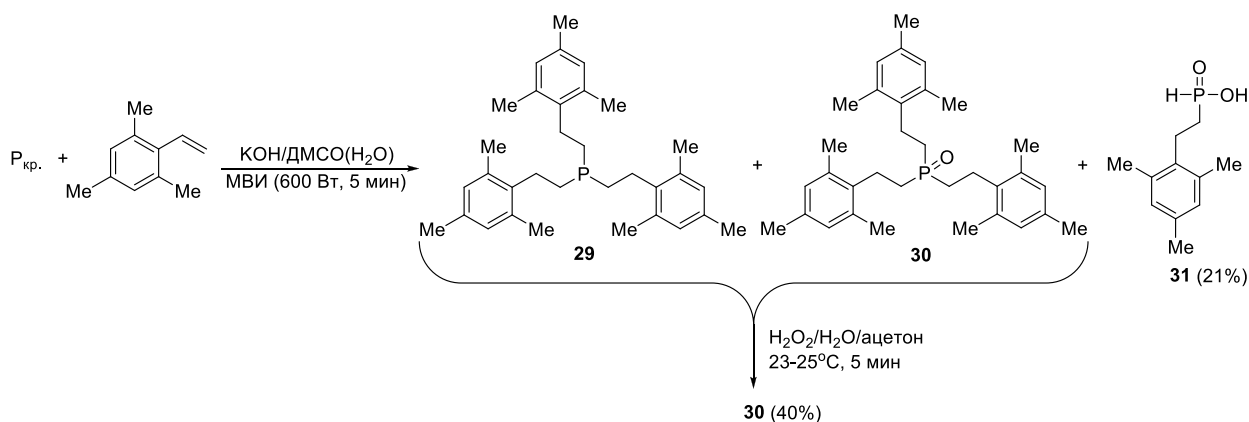
Микроволновое промотирование (600 Вт, 5 мин) 2-, 3- и 4-метилфенилэтенон триадой $P_{кр.}/KOH/DMCO$ позволило авторам получить также смесь третичных фосфинов **27а,б,в** и фосфиноксидов **28а,б,в**, окисление которых позволило выделить чистые третичные фосфиноксиды **28а,б,в** с выходом 45-68% (Схема 13).

Схема 13



Фосфорилирование полизамещенного метилфенилэтена, а именно 2,4,6-триметилфенилэтена, красным фосфором в сверхосновной системе в условиях микроволнового содействия (600 Вт, 5 мин) позволило получить авторам смесь третичных фосфина **29** и фосфиноксида **30**, которые окисляли водным раствором перекиси водорода с целью получения чистого третичного фосфиноксида **30**, выход которого составил 40%. Кроме того, в условиях данной реакции была получена фосфиновая кислота **31** с выходом 21% (Схема 14).

Схема 14



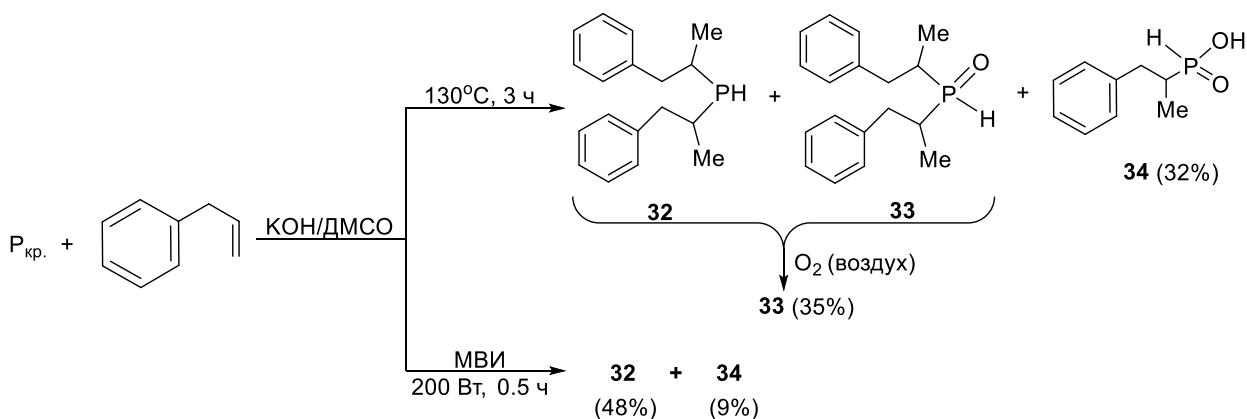
1.1.3. Фосфорилирование интернальных арилалкенов

1.1.3.1. Реакция красного фосфора с аллилбензолами

Интересный пример прямого фосфорилирования интернальных стиролов представлен на примере аллилбензола. Аллилбензол в высокоосновной системе претерпевает [1,3H]-прототропную изомеризацию: терминальная двойная связь под действием сверхоснования становится интернальной. Подробный механизм фосфорилирования данного стирола будет представлен ниже.

Первый пример реакции аллилбензола с красным фосфором представлен в работе [40]. Данная реакция реализуется в высокоосновной суспензии КОН/ДМСО и в зависимости от условий реакции образуются фосфорорганические соединения в различных соотношениях. Так, при 130°C (3 ч) образуется смесь из бис(1-метил-2-фенилэтил)фосфина **32** и бис(1-метил-2-фенилэтил)фосфиноксида **33**, окисление которой приводит ко вторичному фосфиноксиду **33** с выходом 35%. Также выделена (после подкисления реакционной смеси) 1-метил-2-фенилэтилфосфиновая кислота **34**, выход которой 32% (Схема 15). В случае же микроволнового содействия (200 Вт, 30 мин) образуется вторичный фосфин (выход 48%) **32** и фосфиновая кислота **34** (выход 9%) (Схема 15).

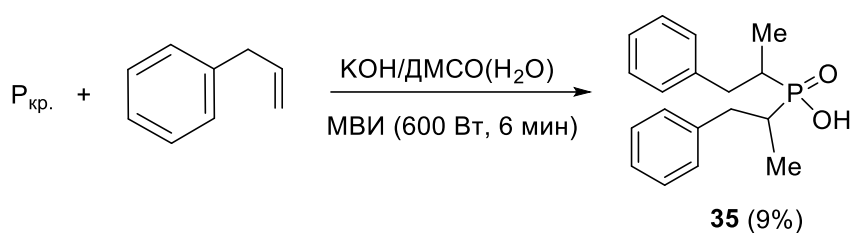
Схема 15



Увеличить выход фосфиновой кислоты **34** до 58% (130°C, 2 ч) авторам удалось, добавив в реакционную смесь незначительные количества H₂O (выход рассчитан на аллилбензол) [41].

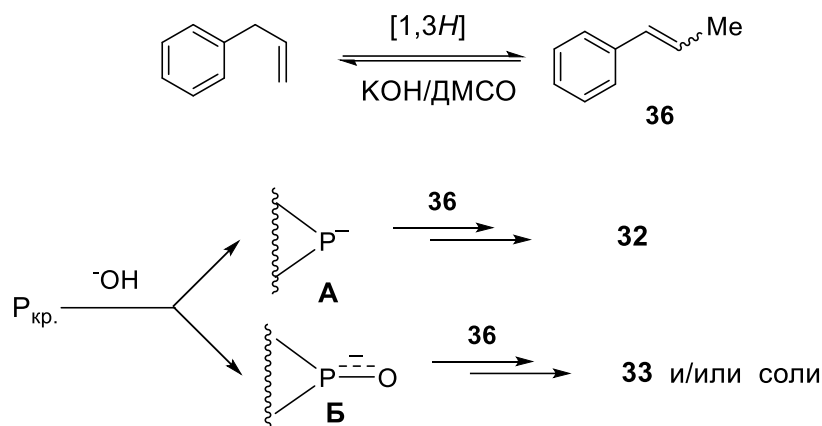
Проведение данной реакции в условиях более мощного микроволнового облучения (600 Вт) в течение 6 мин позволяет изменить ее хемонаправленность. В качестве основного продукта, после подкисления реакционной смеси, выделена бис(1-метил-2-фенилэтил)фосфиновая кислота **35** с выходом 9% (Схема 16).

Схема 16



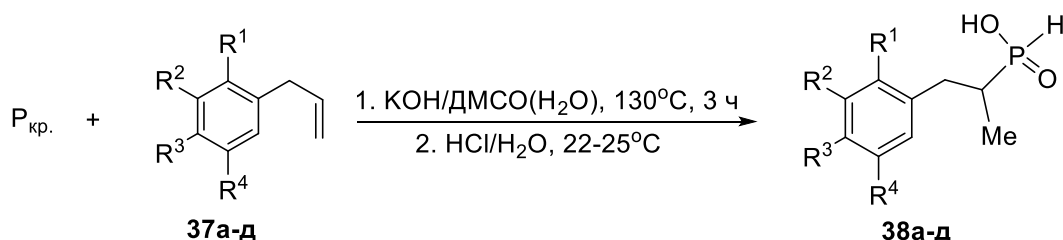
Авторы настаивают на нуклеофильном характере данной реакции, который представлен следующим образом: на первом этапе в связи с изомеризацией аллилбензола под действием сверхоснования образуется 1-фенилпропен-1 **36** (интернальный β-метилстирол). Далее он реагирует с фосфорцентрированными нуклеофилами, генерируемые *in situ* при расщеплении Р-Р связи красного фосфора под действием гидроксид-ионов. Нуклеофильное присоединение фосфид- и фосфинит анионов к 1-фенилпропену-1 **36** приводит к фосфину **32** и фосфиноксиду **33** (либо к калиевой соли, подкисление которой приводит к фосфиновой кислоте **34**, **35**), соответственно (Схема 17).

Схема 17



В дальнейшем авторы исследовали фосфорилирование замещенных аллилбензолов, а именно аллилметокси- и аллилдиметоксибензолов [42]. Оказалось, что красный фосфор реагирует с аллилбензолами **37а-д** в сверхосновной системе КОН/ДМСО(H_2O) в присутствии небольших добавок гидрохинона с образованием, после разбавления водой и подкисления реакционной смеси, ранее неизвестных или труднодоступных кислот **38а-д** с выходом до 52% (Схема 18).

Схема 18



а: $\text{R}^1=\text{OMe}$; $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^4=\text{H}$ (52%); **б:** $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{OMe}$; $\text{R}^3=\text{R}^4=\text{H}$ (33%);

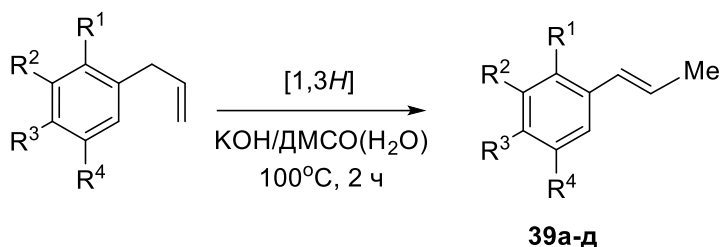
в: $\text{R}^1=\text{H}$; $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{OMe}$; $\text{R}^4=\text{H}$ (37%); **г:** $\text{R}^1=\text{OMe}$; $\text{R}^2=\text{Me}$; $\text{R}^3=\text{R}^4=\text{H}$ (34%);

д: $\text{R}^1=\text{OMe}$; $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$; $\text{R}^4=\text{Me}$ (41%)

Как и в случае аллилбензола, аллилметокси- и аллилдиметоксибензолы претерпевают [1,3H]-изомеризацию в сверхосновной системе. Для подтверждения данной гипотезы авторы провели дополнительные эксперименты без участия красного фосфора, в результате которых

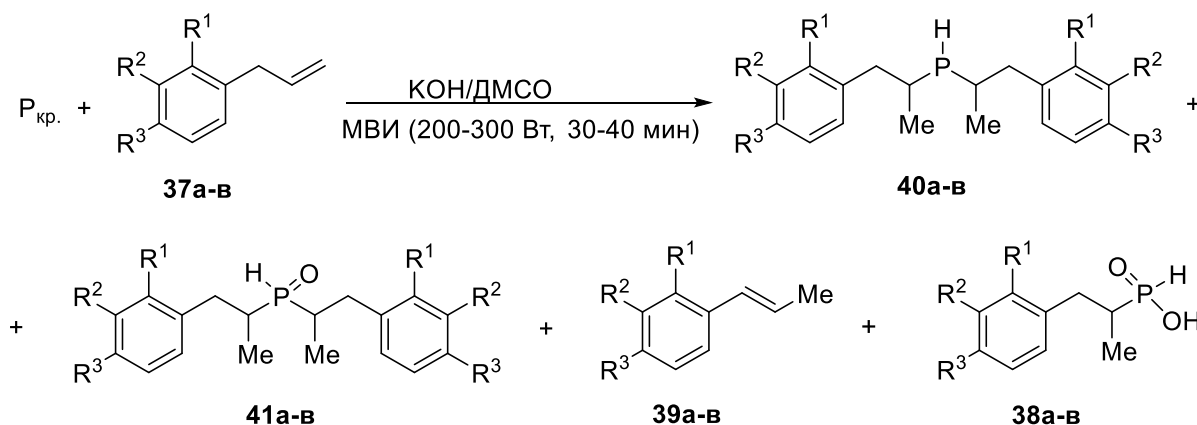
количественно были выделены *E*-проп-1-ениларены **39а-д** с выходом 14-45% (Схема 19).

Схема 19



Использование микроволнового облучения привело к изменению хемонаправленности реакции [43]. Красный фосфор реагирует с аллилбензолами **37а-в** в суспензии КОН/ДМСО при микроволновом излучении (200-300 Вт, 30-40 мин) образуя смесь вторичных фосфинов **40а-в** и фосфиноксидов **41а-в** (выход 14-28 и 21-30%, соответственно). К тому же, были выделены продукты изомеризации исходных аллилбензолов **39а-в** (22-38%) и фосфиновые кислоты **38а-в** (выход ~12%) (Схема 20).

Схема 20



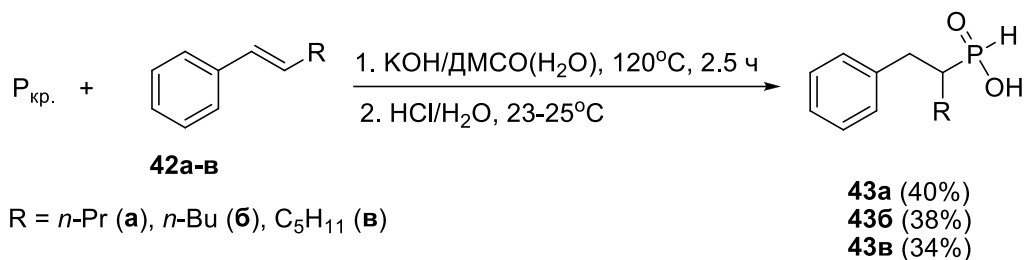
(а) R¹=MeO, R²=R³=H; (б) R¹=R²=MeO, R³=H; (в) R¹=H, R²=R³=MeO

1.1.3.2. Реакция красного фосфора с β-алкилстиролами

В 2013 году авторами [44] в условиях реакции Трофимова-Гусаровой разработан эффективный способ получения ранее не известных фосфиновых

кислот. В качестве электрофилов были задействованы фенилэтены, которые в β -положении винильной группы содержат стерически затрудненные алкильные группы. β -Алкилстиролы **42а-в** фосфорилируются триадой $P_{кр.}/KOH/DMCO(H_2O)$ ($120^\circ C$, 2.5 ч), образуя, после разбавления водой и подкисления реакционной смеси, фосфиновые кислоты **43а-в** с выходом 34-40% (Схема 21).

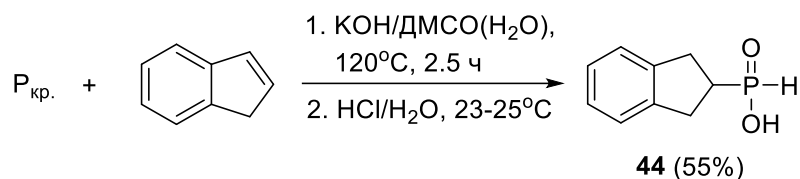
Схема 21



1.1.3.3. Реакция красного фосфора с 1H-инденом

Фосфорилирование 1H-индена красным фосфором в сверхосновной системе является еще одним убедительным примером практического использования реакции Трофимова-Гусаровой [45]. Однако, несмотря на то, что 1H-инден можно рассматривать как ‘циклический’ стирол или аллилбензол, направление реакции не так однозначно. Действительно, реакция красного фосфора с 1H-инденом в суспензии $KOH/DMCO(H_2O)$ при $120^\circ C$ в течение 2.5 ч протекает хемоселективно с образованием только одного фосфорорганического продукта 2,3-дигидро-1H-инден-2-илфосфиновой кислоты **44** с выходом 55% (конверсия 1H-индена 72%) (Схема 22). Кроме того, авторами отмечено, что в отличие от стирола и аллилбензола, 1H-инден является довольно сильной СН-кислотой ($pK_a=20.1$ в ДМСО), что также может оказывать влияние на направление его фосфорилирования красным фосфором.

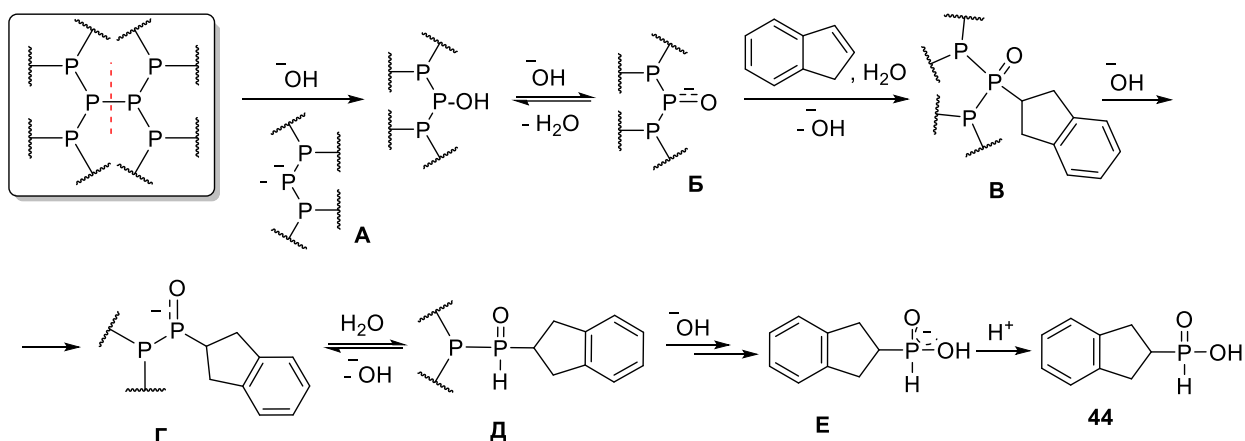
Схема 22



Фосфорилирование индена, происходит по аналогичному механизму, описанному ранее (см. раздел 1.1). На первом этапе происходит расщепление Р-Р связей в макромолекуле красного фосфора гидроксид-ионами. Затем реализуется нуклеофильное присоединение образующихся при этом полифосфинит-анионов **Б** к двойной связи индена (схема 23). Дальнейшее расщепление Р-Р связей в интермедиатах **В**, **Г** и **Д** гидроксид-ионами приводит к фосфониту **Е**, после подкисления которого выделена кислота **44**.

В данном случае, полифосфинит-анионы **Б** оказались более комплементарны индену, чем полифосфид-анионы **А**. Поэтому предпочтительным оказалось образование продуктов **В** вместо альтернативных продуктов нуклеофильного присоединения полифосфид-анионов **А** к индену.

Схема 23

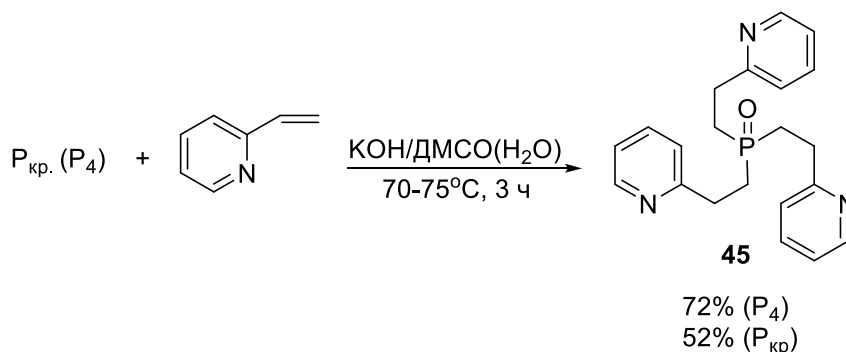


1.1.4. Фосфорилирование гетарилалкенов

1.1.4.1. Реакция элементарного фосфора с 2-винилпиридином

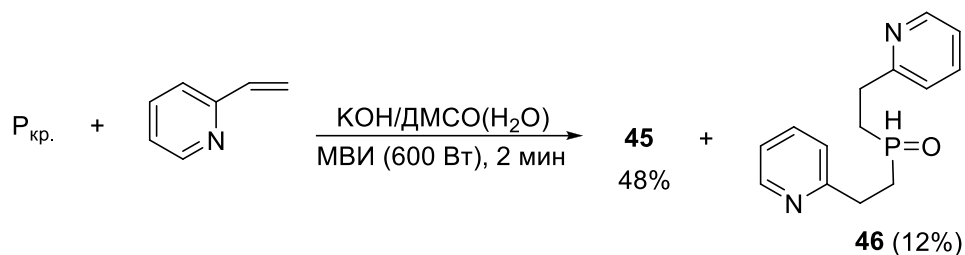
Винилпиридины, как более сильные электрофильные алкены, чем арилалкены, легко реагируют с элементарным фосфором в системе КОН/ДМСО. Так, фосфорилирование 2-винилпиридина, стабилизированного каталитическим количеством гидрохинона, красным или белым фосфором протекает при температуре 70-75°C с образованием трис[2-(2-пиридил)этил]-фосфиноксида **45**, выход которого составляет 72% в случае белого фосфора и 52% в случае красного фосфора (Схема 24) [46]. Эти же авторы [47] установили, что при комнатной температуре белый фосфор легко реагирует с 2-винилпиридином, образуя третичный фосфиноксид **45** с выходом до 72%, тогда как реакция с красным фосфором при указанной температуре практически не реализуется.

Схема 24



Использование микроволновой активации для реакции с красным фосфором позволило уменьшить время реакции до 2 мин и получить трис[2-(2-пиридил)этил]-фосфиноксид **45** и бис[2-(2-пиридил)этил]фосфиноксид **46** (выходы 48 и 12%, соответственно) (Схема 25) [48].

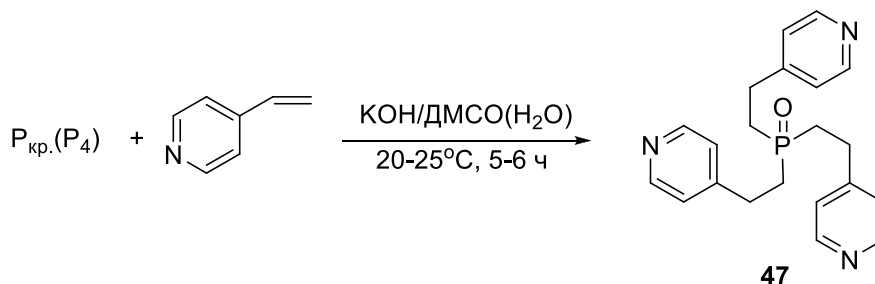
Схема 25



1.1.4.2. Реакция элементарного фосфора с 4-винилпиридином

Белый фосфор легко уже при комнатной температуре реагирует с 4-винилпиридином в сверхосновной системе KOH/ДМСО в присутствии незначительных количеств воды, образуя трис[2-(4-пиридил)этил]фосфиноксид **47** (выход 56%) [47]. В аналогичных условиях эффективность красного фосфора в реакции с 4-винилпиридином низка: выход продукта не более 10% (Схема 26). Кроме того, авторами отмечено, что наряду с соединением **47** образуется 15% олигомерных фосфиноксидов.

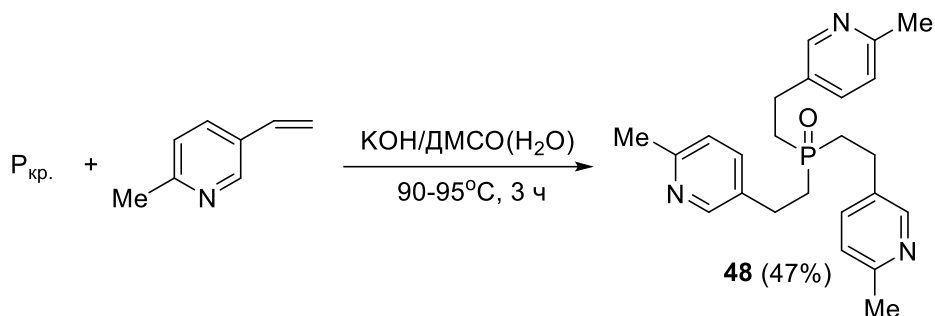
Схема 26



1.1.4.3. Реакция красного фосфора с 2-метил-5-винилпиридином

Красный фосфор также участвует в прямом фосфорилировании 2-метил-5-винилпиридина, выход трис[2-(2-метил-5-пиридил)этил]фосфин-оксида **48** 47% (Схема 27) [49].

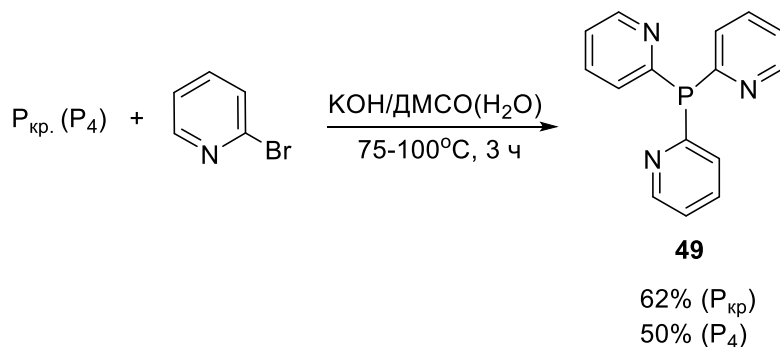
Схема 27



1.1.5. Реакция элементарного фосфора с галогенпиридинами

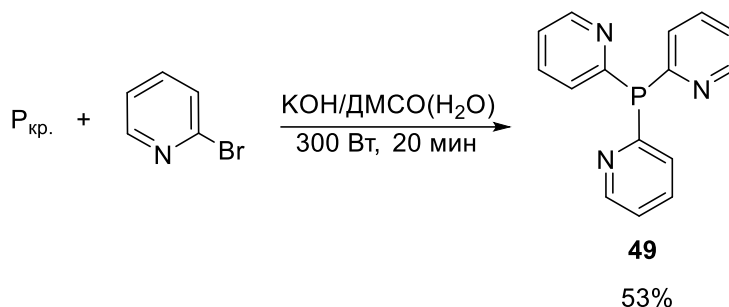
Авторы работ [50] нашли, что фосфорилирование галогенпиридинов элементарным фосфором эффективно протекает в системе КОН/ДМСО в присутствии небольших добавок воды. Красный фосфор реагирует с 2-бромпиридином при 100°C в течение 3 ч с образованием трис(2-пиридил)фосфина **49** с выходом 62%. В случае белого фосфора реакция протекает при 75°C (3 ч) с образованием соответствующего третичного фосфина **49** с выходом до 50% (Схема 28).

Схема 28



Эти же авторы [51] установили, что фосфорилирование 2-бромпиридина красным фосфором эффективно протекает в системе КОН/ДМСО(H_2O) при микроволновом облучении (300 Вт, 20 мин) и приводит к третичному фосфину с выходом 53% (Схема 29).

Схема 29

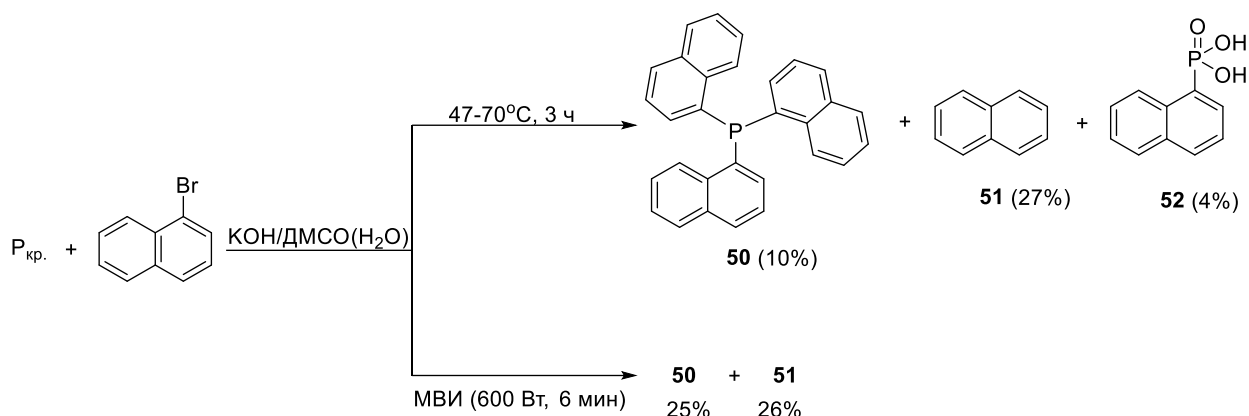


1.1.6. Реакция красного фосфора с 1-бромнафталином

Авторами [52] предложен простой и удобный метод синтеза три(1-нафтил)фосфина **50** реакцией красного фосфора с 1-бромнафталином. Реакция протекает в системе KOH/ДМСО(Н₂О) при 47-70°C, 3 ч (аргон) с образованием третичного фосфина **50** с выходом 10% (Схема 30). Кроме того, в реакционной смеси наблюдается образование нафталина **51** с выходом 27% и фосфоновой кислоты **52** (4%).

Микроволновое промотирование данной реакции (600 Вт, 6 мин) привело к ее хемоселективности. В данной системе третичный фосфин **50** образуется с более высоким выходом 25%, а нафталин **51** с выходом 26% (Схема 30). Фосфоновая кислота **52** наблюдается здесь только в следовых количествах.

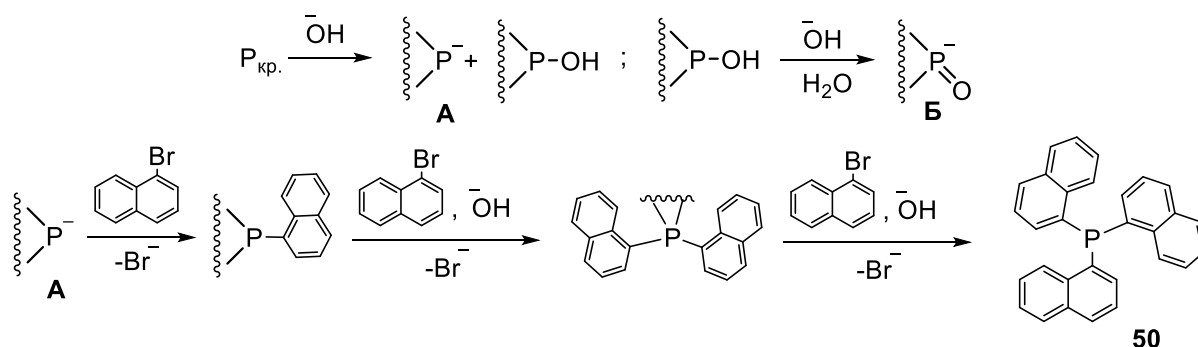
Схема 30



Авторы предложили два возможных механизма фосфорилирования 1-бромнафталина красным фосфором.

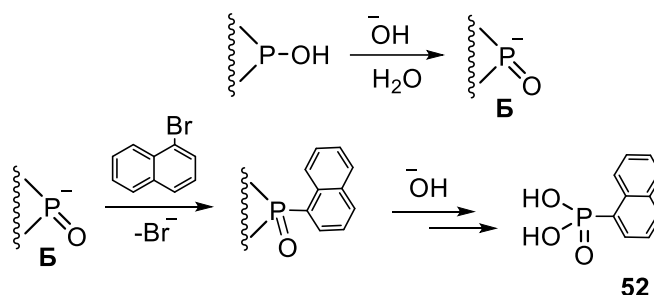
Первый механизм, как и в ранее приведенных схемах (см. раздел 1.1) фосфорилирования слабозлектрофильных алкенов, предполагает образование фосфид- **А** и фосфинит-анионов **Б**. В дальнейшем фосфид-анионы **А** взаимодействуют с 1-бромнафталином по схеме ароматического нуклеофильного замещения, что приводит к три(1-нафтил)фосфину **50** (Схема 31).

Схема 31



В случае большей комплементарности фосфинит-анионов **Б** к 1-бромнафталину образуется фосфоновая кислота **52** (Схема 32).

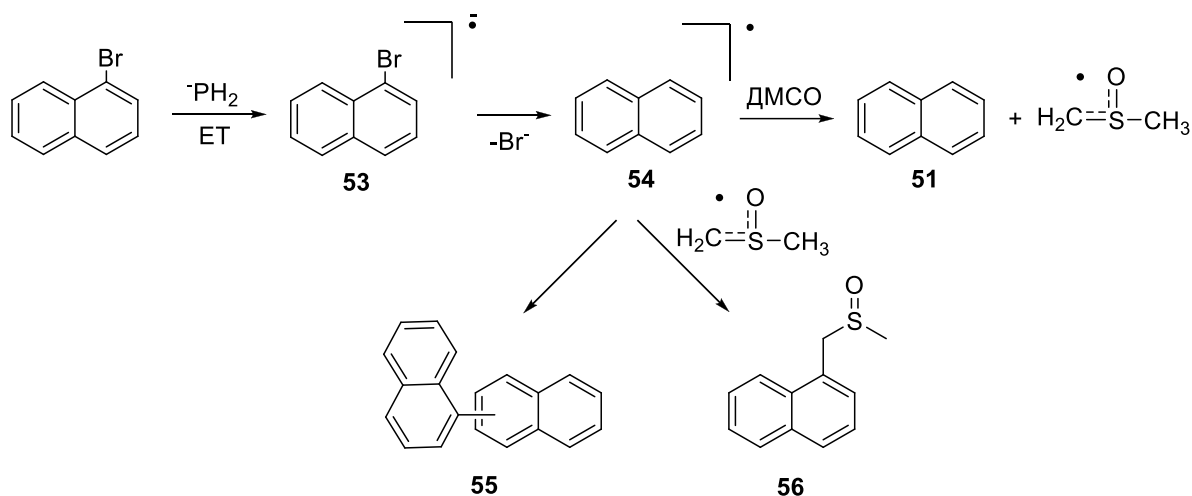
Схема 32



Однако первый механизм не предполагает образования нафталина и его производных в ходе реакции. Поэтому авторы предложили альтернативный, второй механизм, который включает стадию одноэлектронного переноса. На первом этапе в результате переноса электрона от фосфид-аниона к бромнафталину образуется анион-радикал бромнафталина **53**. Далее

образовавшийся анион-радикал **53** распадается на нафтил-радикал **54** и бромид-анион [53, 55]. Взаимодействие радикала **54** и ДМСО протекает с отрывом атома водорода от ДМСО, что приводит к образованию нафталена **51** и димсил-радикала [55-57]. Димсил-радикал в свою очередь может взаимодействовать с радикалом **54**, образуя соединение **56**. Нафталиновое производное **55**, может образовываться в результате рекомбинации радикала **54** (Схема 33).

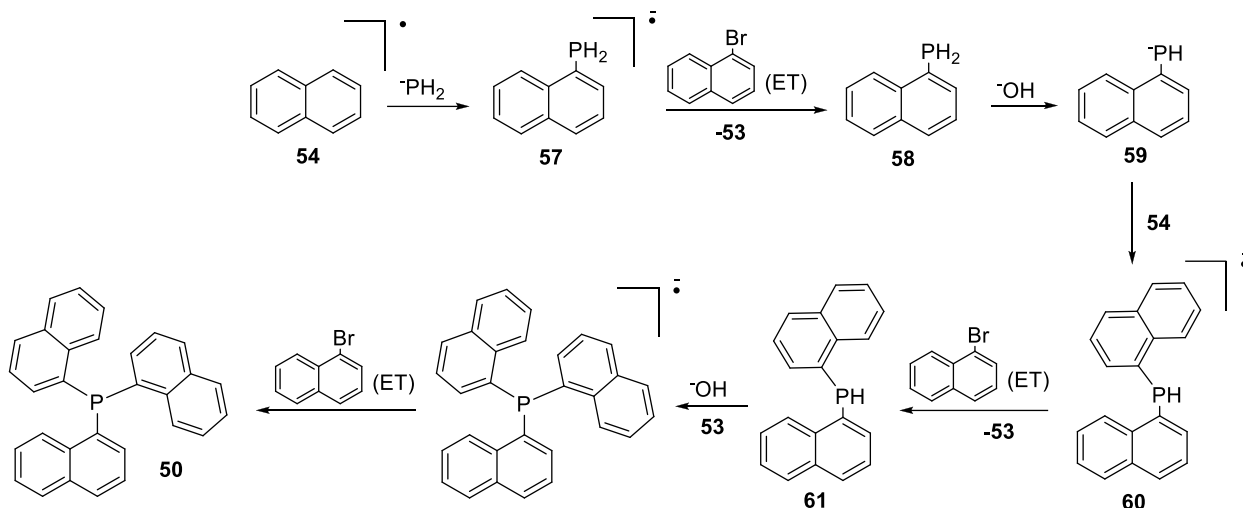
Схема 33



По мнению авторов, по предложенному механизму также могут образовываться и фосфорорганические продукты. Вероятно, это выглядит следующим образом. Образованный радикал нафталена **54** может реагировать с фосфид-анионом с образованием анион-радикала первичного фосфина **57** (схема 34). Дальнейший перенос электрона от анион-радикала **57** к 1-бромнафталину проходит с образованием 1-нафтилфосфина **58** и анион-радикала 1-бромнафталена **53**, который продолжает цикл цепи. 1-Бромнафталин обладает более высоким сродством к электрону [58], чем первичный фосфин **58**, что облегчает перенос электрона от анион-радикала **57**. Кроме того, первичный фосфин **58** в присутствии сильного основания дает фосфид-анион **59**. Последний вступает в реакцию с радикалом **54**, формируя анион-радикал ди(1-нафтил)фосфина **60**, который передает электрон 1-бромнафталину, образуя ди(1-нафтил)фосфин **61** и, наконец, та

же последовательность реакций приводит к образованию три(1-нафтил)фосфина **50**.

Схема 34



Таким образом, авторы считают, что реакция 1-бромнафталина с красным фосфором протекает по $S_{RN}1$ механизму.

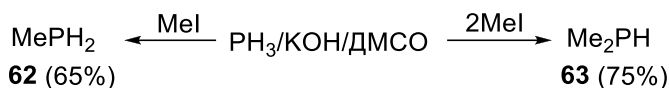
1.2. Фосфинирование электрофилов в системе $\text{PH}_3/\text{KOH}/\text{DMCO}$

1.2.1. Фосфин в реакциях замещения

1.2.1.1. Реакции фосфина с алкилгалогенидами

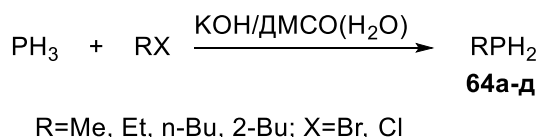
Первый пример алкилирования фосфина органилгалогенидом в сверхосновной системе КОН/ДМСО представлен на примере его метилирования метилйодидом [59, 60]. В зависимости от исходного соотношения реагентов, образуются метилфосфин **62** или диметилфосфин **63** с выходами 65% и 75%, соответственно (Схема 35).

Схема 35



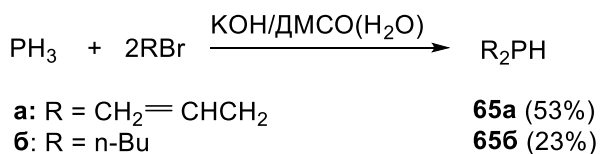
Позже, Stelzer с сотр. [61] ввели в реакцию новые органилгалогениды. Были получены моно- и диорганилфосфины. Реакция фосфина с галогеналканами, такими как MeCl, EtCl, n-BuCl, n-BuBr, 2-BuBr протекает в достаточно мягких условиях: 56-64%-ный водный раствор KOH/DMCO (температура и давление зависят от природы органилгалогенида и варьируются в пределах 0-60°C и 4-7.5 атм) с образованием моноорганилфосфинов, выход которых от 70 до 94% (Схема 36).

Схема 36



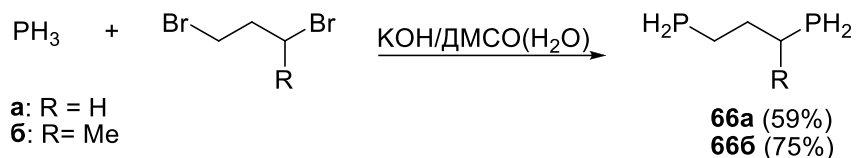
Получить диорганилфосфины, такие как диаллил- **65a** и дибутилфосфины **65б** (выход 53% и 23%) удалось в более жестких условиях. Для этого авторы использовали 2- и 4-кратный избыток гидроксида калия по отношению к органилбромиду, соответственно (Схема 37).

Схема 37



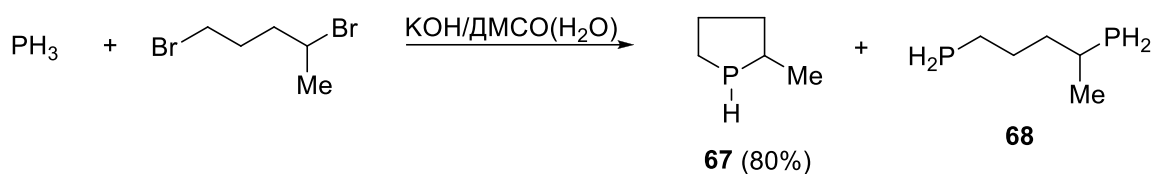
Было показано, что фосфин в сверхосновной системе KOH/DMCO(H₂O) взаимодействует с дигалогеналканами, такими как 1,3-дигалогенопропан и -бутан, в результате чего образуются только ациклические продукты: 1,3-дифосфинопропан **66a** и -бутан **66б** с выходом 59% и 75%, соответственно (Схема 38) [61].

Схема 38



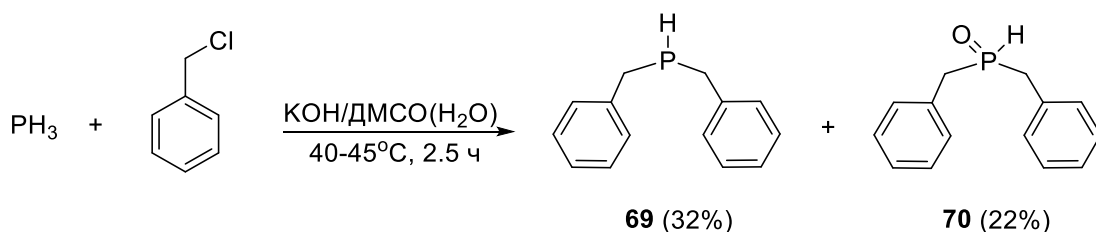
Фосфорилирование 1,4-дибромопентана в аналогичных условиях приводит к 2-метилфосфолану **67** с выходом 80%, ациклический продукт (1,4-дифосфинопентан) **68** образуется при этом лишь в небольших количествах [61] (Схема 39).

Схема 39



С целью расширения метода синтеза фосфорорганических соединений из элементарного фосфора и бензилхлорида, Б.А. Трофимов и Н.К. Гусарова с сотр. изучили фосфорилирование бензилхлорида в присутствии сильного основания [62]. Оказалось, что при пропускании фосфина через нагретую до 40-45°C суспензию KOH/DMCO(H₂O) и одновременном добавлении бензилхлорида в реакционную смесь, были получены дибензилфосфин **69** и дибензилфосфиноксид **70** с выходами 32 и 22%, соответственно (Схема 40).

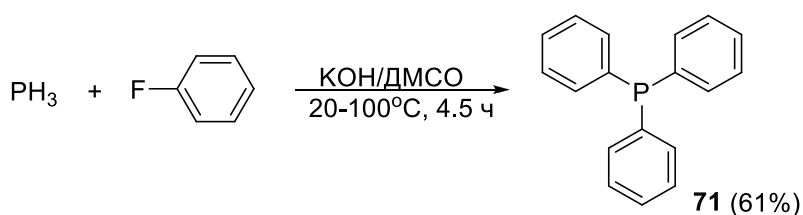
Схема 40



1.2.1.2. Реакции фосфина с арилгалогенидами

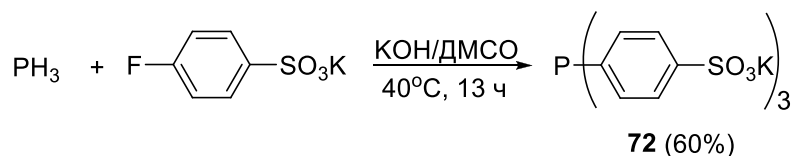
В 1992 году [63] обнаружено, что фторбензол реагирует с фосфином в системе KOH/DMCO с образованием трифенилфосфина. Реакция протекает следующим образом. При температуре 20°C насыщают систему KOH/DMCO фосфином и одновременно прикапывают в течение 0.5 ч фторбензол. Затем нагревают систему до 100°C и перемешивают еще 4 часа. После обработки реакционной смеси получают трифенилфосфин **71** с выходом 61%. (Схема 41). Использование бромбензола, вместо фторбензола [64], приводит к незначительным количествам первичного (3%) и вторичного (5%) фосфинов. С хлорбензолом реакция не реализуется. Объясняется это тем, что в нуклеофильном ароматическом замещении фторид-ион является лучшей уходящей группой, чем хлорид- и бромид- ионы [65].

Схема 41



Авторами показано [64, 66], что сульфокислота в 4-положении фторбензола облегчает нуклеофильное замещение фтора фосфид-анионами. Так, фосфинирование фторбензолсульфоната калия протекает в сверхосновной системе KOH/DMCO при температуре 40°C (13 ч) с образованием калиевой соли 4,4,4-фосфантриилфенилсульфоновой кислоты **72**, выход которой 60% (Схема 42).

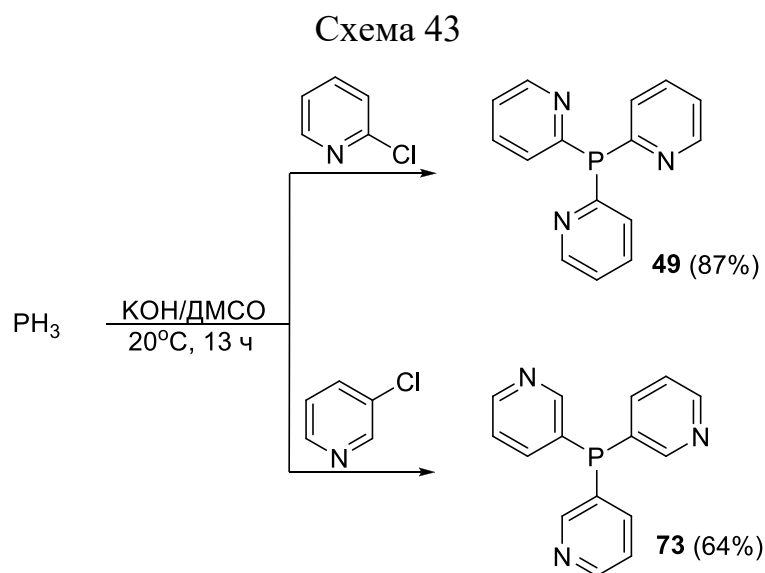
Схема 42



1.2.1.3. Реакции фосфина с галогенпиридинами

Реакция фосфина с хлорпиридинами

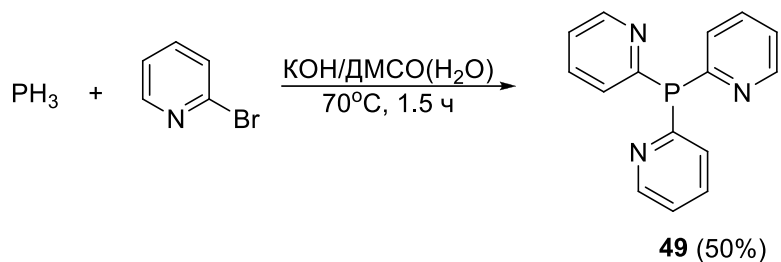
В патенте [63] описывается простой и эффективный синтез трис(2-пиридил)- и трис(3-пиридил)фосфинов реакцией фосфина с соответствующими хлорпиридинами. Так, реакция 2-хлорпиридина с фосфином протекает в системе КОН/ДМСО (20°C, 13 ч) с образованием третичного фосфина **49** с выходом 87% (Схема 43). Использование 3-хлорпиридина в реакции с фосфином при прочих равных условиях приводит к образованию трис(3-пиридил)фосфина **73**, выход которого 64% (Схема 43).



Реакция фосфина с 2-бромпиридином

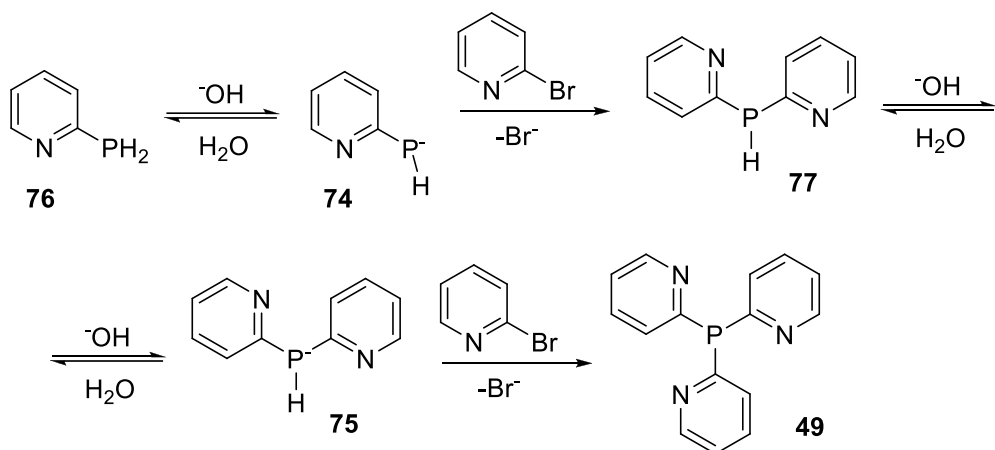
В работе [67] приведен синтез трис(2-пиридил)фосфина **49** путем взаимодействия 2-бромпиридина со смесью PH_3/H_2 . Реакция протекает при температуре 70°C при пропускании смеси PH_3/H_2 через суспензию КОН/ДМСО(H_2O) и медленном прикапывании 2-бромпиридина (схема 44). Выход третичного фосфина **49** составляет 50% (не оптимизирован).

Схема 44



Получение третичного фосфина **49**, по мнению авторов, сопровождается участием объёмных фосфид-анионов **74** и **75** (ионизированные фосфины **76** и **77**), которые образуются в результате формально ароматического замещения атома брома в кольце 2-бромпиридина (схема 45).

Схема 45



1.2.2. Фосфин в реакциях присоединения к терминальным алкенам

Реакции нуклеофильного присоединения фосфина к связи $\text{C}=\text{C}$, в присутствии оснований, впервые были описаны Rauhut с сотр. [68] и позднее King с соавт. [69, 70] для алкенов с сильными электроноакцепторными заместителями при sp^2 -углеродном атоме.

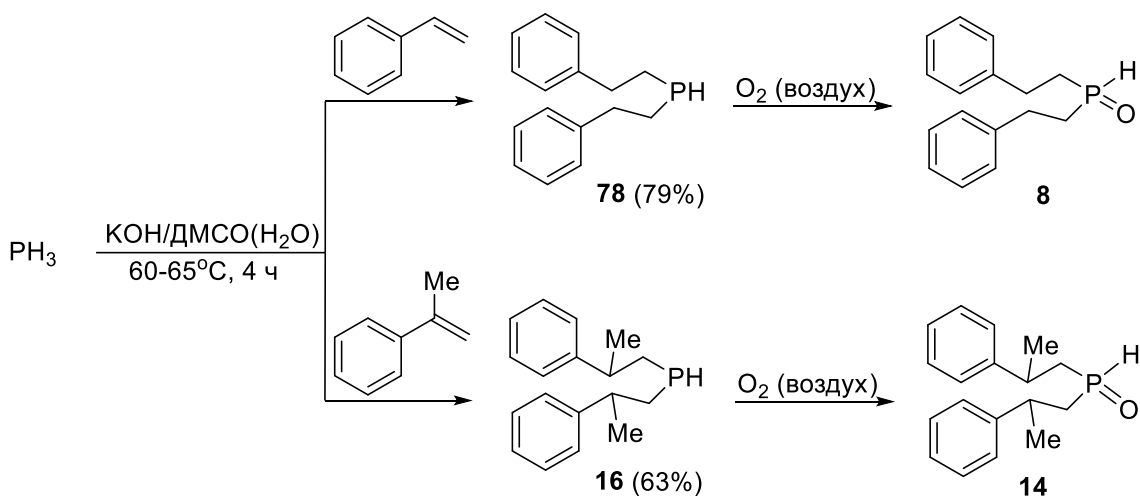
Позднее было обнаружено, что фосфин способен присоединяться к слабоэлектрофильной двойной связи углерод-углерод арил- и гетарилэтиленов в системе KOH/DMSO . Данная реакция позволила в дальнейшем получить

ранее неизвестные и труднодоступные фосфины, фосфиноксиды и фосфиновые кислоты.

1.2.2.1. Гидрофосфинирование стирола и α -метилстирола

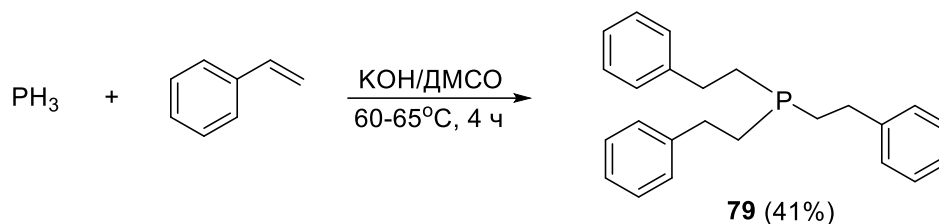
Авторы работы [30] продемонстрировали возможность прямого гидрофосфинирования стирола и α -метилстирола. Фосфин (в виде смеси с водородом) реагирует со стиrolами в суспензии KOH/DMCO (60-65°C, 4 ч) в присутствии небольших добавок воды. В результате образуются вторичные фосфины **78**, **16**, выходы которых 79 и 63% для стирола и α -метилстирола, соответственно (Схема 46). Полученные фосфины в присутствии кислорода воздуха медленно окисляются до соответствующих фосфиноксидов.

Схема 46



Третичный фосфин **79** с выходом 41% был получен в результате взаимодействия фосфина со стиролом в сверхосновной системе без добавления воды, т.е. при повышении основности среды (Схема 47).

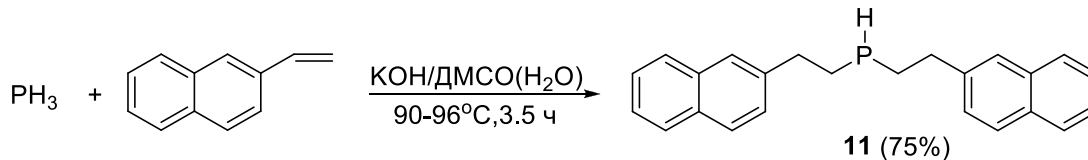
Схема 47



1.2.2.2. Гидрофосфинирование 2-винилнафталина

В работе [33] установлено, что фосфин, генерируемый из красного фосфора и гидроксида щелочного металла в водно-диоксановой среде, в условиях сверхоснования (KOH/DMSO) и в присутствии незначительных добавок воды, присоединяется к 2-винилнафталину при температуре $90-96^\circ\text{C}$ с образованием вторичного фосфина **11**, выход которого 75% (конверсия 2-винилнафталина полная) (Схема 48).

Схема 48



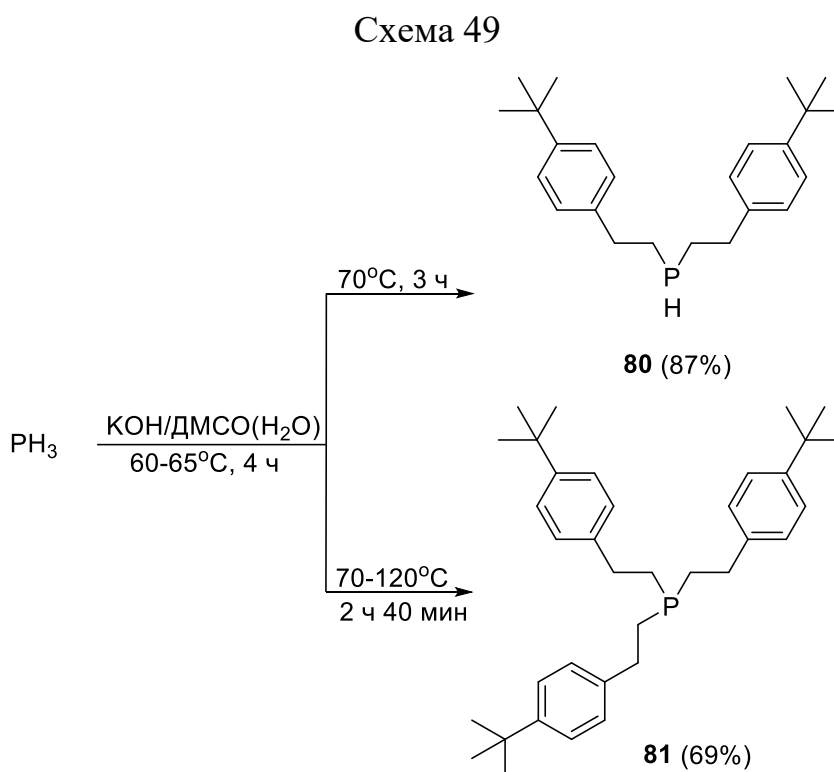
Авторы отмечают, что более низкая температура ($65-68^\circ\text{C}$) приводит к снижению выхода фосфина **11** до 19%, при этом конверсия исходного 2-винилнафталина так же снижается и составляет 22%.

1.2.2.3. Гидрофосфинирование 4-(*трет*-бутил)стирола

Как и в случае с красным фосфором (см. раздел 1.1.2.4) наличие электронодонорного заместителя в исходном алкене не оказывает значительного влияния на его реакционную способность по отношению к фосфину.

Фосфин реагирует с 4-(*трет*-бутил)стиролом в суспензии КОН/ДМСО(Н₂O) при температуре 70°C при медленном добавлении 4-(*трет*-бутил)стирола в реакционную смесь в течение 3 ч с образованием вторичного фосфина **80** с выходом 87% (Схема 49) [71].

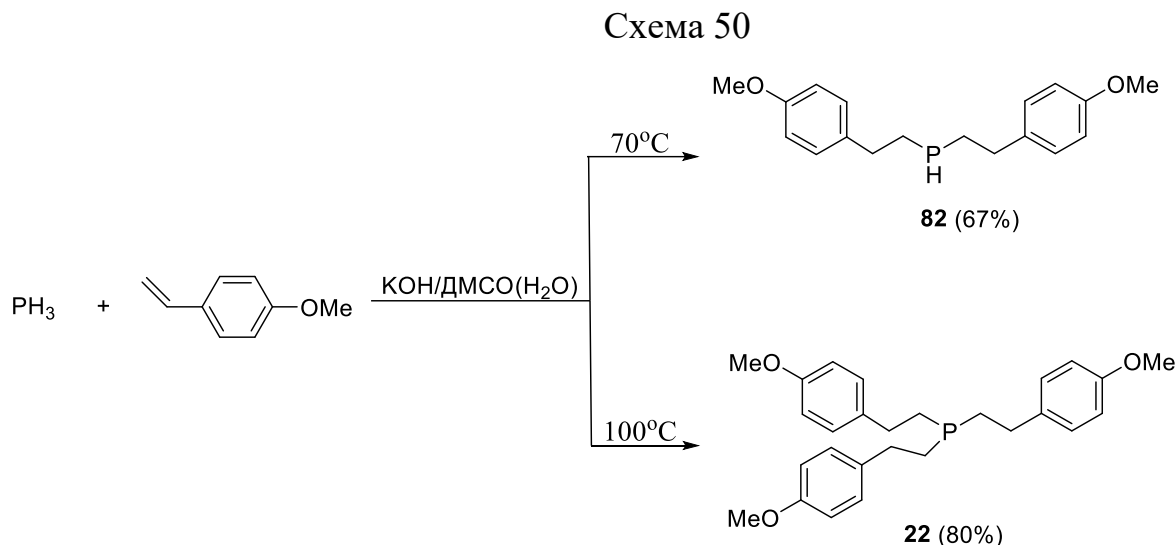
Дополнительное введение стирола (~1/3 от общего веса) в реакционную смесь после завершения подачи тока фосфина, позволило получить третичный фосфин **81** с выходом 69% (Схема 49).



1.2.2.4. Гидрофосфинирование 4-метоксистирола

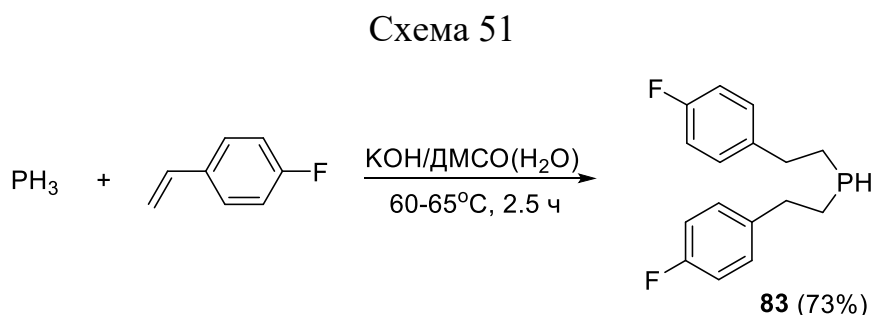
На примере 4-метоксистирола и фосфина впервые осуществлено нуклеофильное присоединение *p*H-кислот к слабоэлектрофильной двойной связи винил(алкокси)аренов [72]. Гидрофосфинирование 1-метокси-4-винилбензола протекает в суспензии КОН/ДМСО в присутствии небольшого количества воды при 70-100°C с образованием бис[2-(4-метоксифенил)этил]-

фосфина **82** с выходом 67% и трис[2-(4-метоксифенил)этил]фосфина **22** с выходом 80% (Схема 50).



1.2.2.5. Гидрофосфинирование 4-галогенстиролов

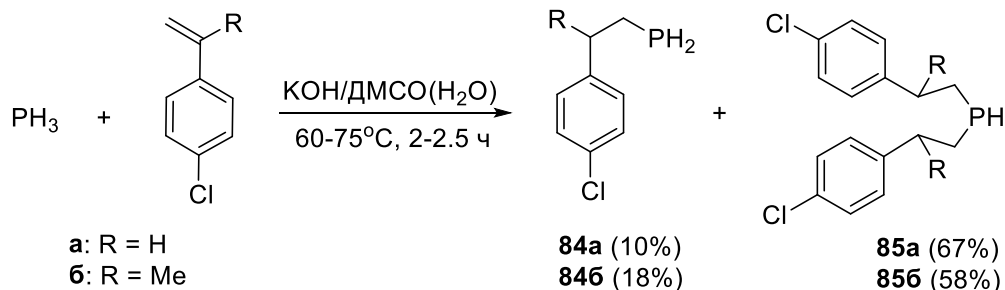
Трофимов Б.А. с сотр., развивая работы по присоединению фосфина к электрофилам, впервые осуществили фосфинирование 4-фторстирола фосфином в системе $\text{KOH}/\text{DMCO}(\text{H}_2\text{O})$ [73]. Реакция протекает в относительно мягких условиях ($60\text{--}65^\circ\text{C}$, при атмосферном давлении) с хемо- и региоселективным образованием вторичного фосфина **83**, выход которого 73% (Схема 51).



Позднее [74], в данную реакцию были вовлечены хлорстиролы, а именно 4-хлорстирол и 4-хлор- α -метилстирол. Оказалось, что фосфинирование здесь протекает не так селективно. Наряду со вторичными

фосфинами образуются еще и первичные. Выход первичных фосфинов **84a,б** составляет 10-18%, а вторичных фосфинов **85a,б** - 58-67% (Схема 52).

Схема 52

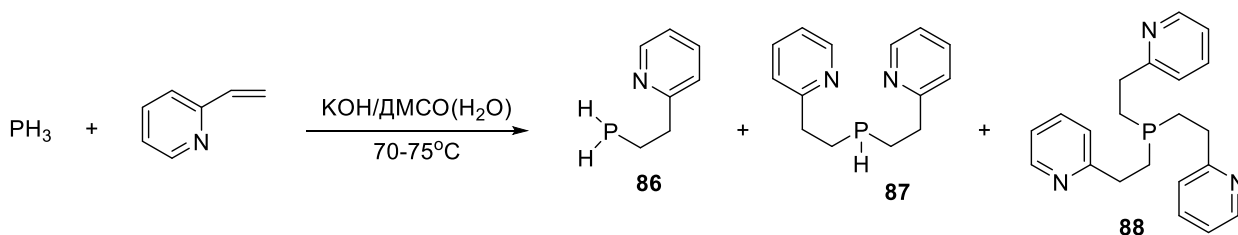


1.2.2.6. Гидрофосфинирование винилпиридинов

Присоединение фосфина к 2-винилпиридину

В работе [46] впервые осуществлено гидрофосфинирование 2-винилпиридина фосфином. Фосфин, генерируемый из красного фосфора и гидроксида калия в диоксане, взаимодействует с 2-винилпиридином в суспензии KOH/ДМСО (70-75°C), образуя 2-(2-пиридил)этилфосфин **86**, бис[2-(2-пиридил)-этил]фосфин **87** и трис[2(2-пиридил)этил]фосфин **88** с суммарным выходом 78% (Схема 53). По данным ЯМР ^{31}P , в реакционной смеси зарегистрированы незначительные количества вторичного **46** и третичного фосфиноксидов **45** (см. раздел 1.1.4.1), образование которых, по мнению авторов, происходит из-за высокой склонности к окислению вторичного **87** и третичного **88** фосфинов.

Схема 53



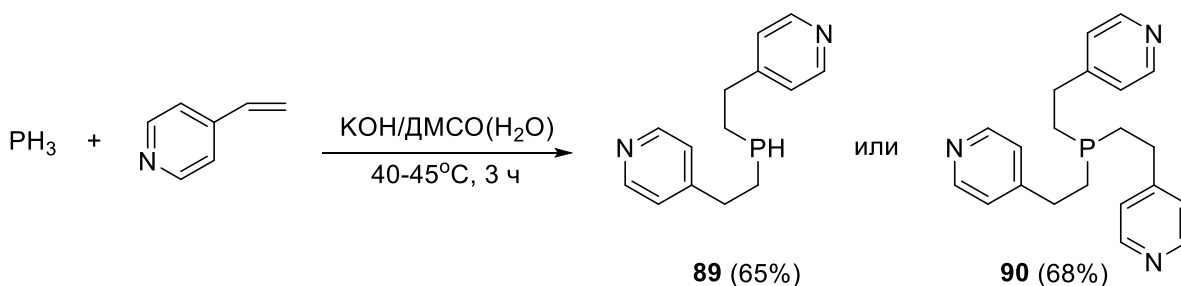
Авторам удалось направить данную реакцию на образование третичного фосфина **88** с выходом 65% при дополнительном введении 2-винилпиридина в реакционную смесь после прекращения подачи фосфина.

Получить вторичный фосфин **87** с выходом 75% удалось путем медленного прикапывания 2-винилпиридина в нагретую до 55-60°C суспензию KOH/ДМСО(H₂O) при одновременном пропускании фосфина через реакционную смесь.

Присоединение фосфина к 4-винилпиридину

4-Винилпиридин, стабилизированный каталитическим количеством гидрохинона, взаимодействует с фосфином в системе KOH/ДМСО(H₂O) при 40-45°C с образованием бис[2-(4-пиридил)этил]фосфина **89** с выходом 65% (Схема 54) [75]. Для селективного образования трис[2-(4-пиридил)этил]фосфина **90** понадобилось дополнительное введение 4-винилпиридина в реакционную смесь после прекращения подачи фосфина. Выход фосфина **90** в этом случае 68%. Однако, как отмечают авторы, его образование зарегистрировано только с помощью спектра ЯМР ³¹P, так как под действием кислорода воздуха он легко и количественно окисляется до соответствующего фосфиноксида **47**.

Схема 54

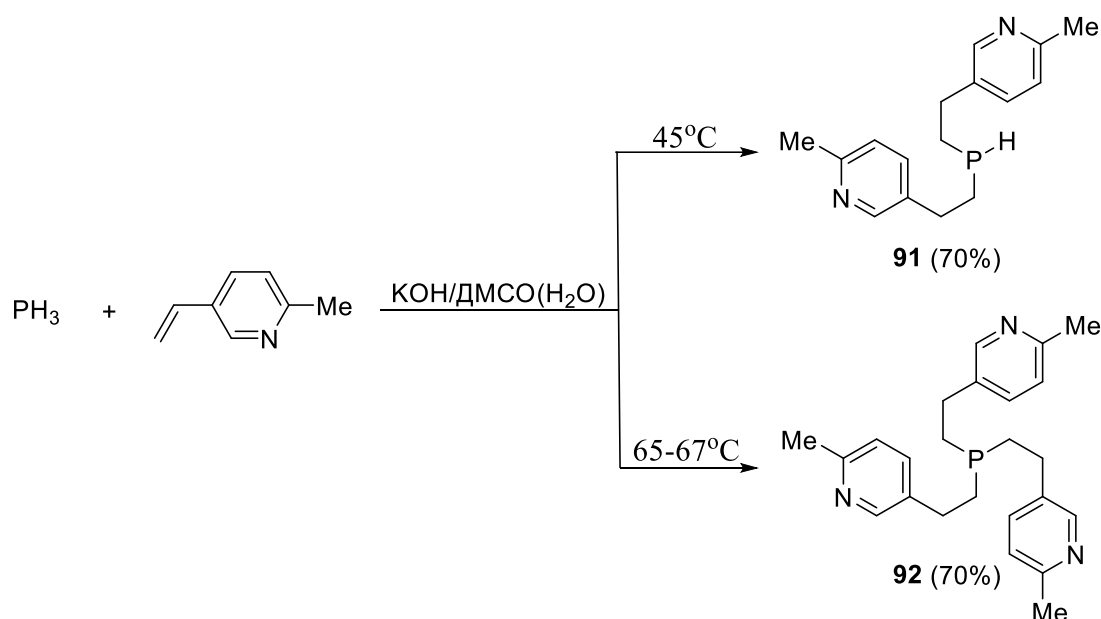


Присоединение фосфина к 2-метил-5-винилпиридину

На примере 2-метил-5-винилпиридина показано, что фосфин нуклеофильно присоединяется к слабозлектрофильной двойной связи винилпиридина в присутствии суспензии KOH/ДМСО(H₂O) с образованием

первичных, вторичных и третичных фосфинов. Бис[2-(2-метил-5-пиридил)этил]фосфин **91** получен с выходом 70% при медленном добавлении винилпиридина в нагретую до 45°C высокоосновную смесь и одновременном пропускании фосфина через реакционную смесь [76] (Схема 55). Трис[2-(2-метил-5-пиридил)этил]фосфин **92** получен с выходом 70% реакцией фосфина с винилпиридином при температуре 65-67°C в суспензии КОН/ДМСО(Н₂О) [75].

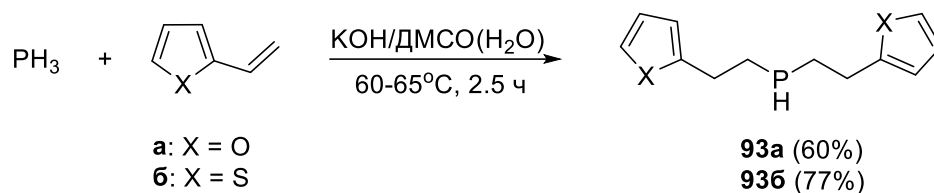
Схема 55



1.2.2.7. Гидрофосфинирование 2-винилтиофена и 2-винилфурана

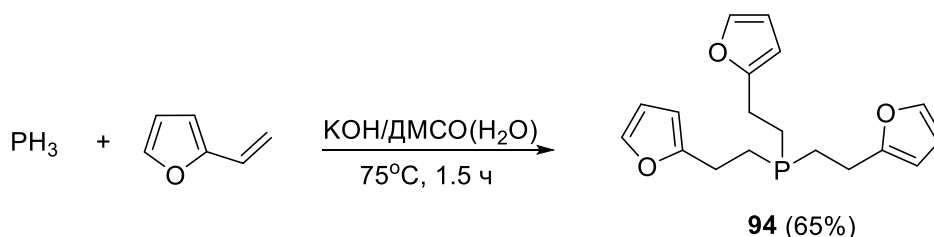
Интересные и труднодоступные вторичные фосфины, а именно бис[2-(2-фурил)этил]фосфин **93а** и бис[2-(2-тиенил)этил]фосфин **93б**, были получены реакцией фосфина с 2-винилфураном и 2-винилтиофеном (выход 60 и 77%, соответственно) (Схема 56) [73]. Реакция протекает при температуре 60-65°C в сверхосновной системе КОН/ДМСО(Н₂О) в течение 2.5 ч при медленном добавлении алкенов в систему и одновременном энергичном пропускании фосфина.

Схема 56



В дальнейшем [77], на примере 2-винилфурана, авторам удалось направить реакцию на получение третичного фосфина **94** с выходом 65%. Для этого потребовалось повышение температуры реакционной смеси до 75°C, уменьшение времени реакции до 1.5 ч (Схема 57). Стоит отметить, что в данной реакционной смеси, в незначительном количестве, методом ЯМР ^{31}P были обнаружены первичные и вторичные фосфины.

Схема 57



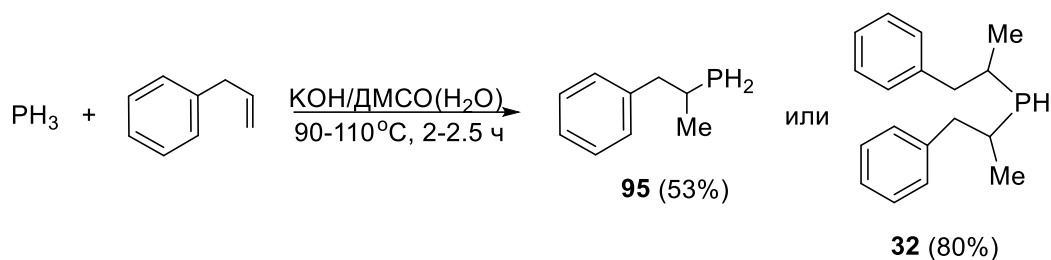
1.2.3. Фосфин в реакциях присоединения к интернальным алкенам

Гидрофосфинирование аллилбензола

Впервые присоединение фосфина к аллильным соединениям в основных условиях осуществлено в работе [78]. Оказалось, что фосфин реагирует с аллилбензолом в сверхосновной системе KOH/DMCO(H₂O) в результате чего образуются (1-фенил-2-проп-2-ил)фосфин **95** и бис(1-фенилпроп-2-ил)фосфин **32** (Схема 58). Реакции проводили в присутствии небольших добавок воды. Первичный фосфин **95** синтезирован с выходом 53% при медленном добавлении аллилбензола к суспензии KOH/DMCO при температуре 90°C и непрерывном пропускании фосфино-водородной смеси через суспензию (выход вторичного фосфина **32** 30%). Для увеличения

выхода вторичного фосфина **32**, реакцию проводили при более высокой температуре (90-110°C) и при дополнительном введении аллилбензола в реакционную смесь, полученную после прекращения ее насыщения фосфино-водородной смесью. В этих условиях вторичный фосфин получен с выходом 80%.

Схема 58



Как и в случае с красным фосфором (см. главу 1.1.3.1) авторы настаивают на основно-каталитическом механизме присоединения. На первой стадии в результате [1,3H]-прототропной изомеризации аллилбензола, катализируемой основанием, происходит генерирование 1-фенилпроп-1-ена. Последний реагирует с фосфином, образуя первичный фосфин, дальнейшее нуклеофильное присоединение которого к промежуточному 1-фенилпроп-1-ену приводит к вторичному фосфину. Предложенный механизм подтверждает то, что из реакционной смеси авторы выделили с выходом 17% Е-изомер 1-фенилпроп-1-ен. Более того, в отсутствие KOH данная реакция не реализуется.

Таким образом, литературный обзор показал, что синтез фосфорорганических соединений на основе элементарного фосфора или фосфина в присутствии сверхоснования давно привлекает внимание исследователей и активно развивается по настоящее время.

Вместе с тем, отсутствуют данные о фосфорилировании таких доступных электрофилов как димер α -метилстирола, 1,4-дифенилбутадиен-1,3. Кроме того данная реакция не изучена на примере элементозамещенных алкенов. Не известны реакции фосфинирования галогенидов конденсированных аренов в присутствии сверхоснования. Целесообразно

было рассмотреть возможность фосфорилирования фуллерена (C_{60}) в результате чего могут быть фундаментальные и практически значимые результаты для фосфорорганической химии.

ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА УДОБНЫХ МЕТОДОВ ФОРМИРОВАНИЯ СВЯЗИ УГЛЕРОД-ФОСФОР НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТНОГО ФОСФОРА

(Обсуждение результатов)

2.1. Прямое фосфорилирование электрофилов системой $P_{кр.}/KOH/DMCO$

Систематически изучены реакции красного фосфора с замещенными стиrolами (α -метилстиролы, димер α -метилстирола, 1,4-дифенилбутадиен-1,3), а также с винил(триметил)силаном, протекающие в сверхосновной суспензии KOH/DMCO и приводящие в зависимости от строения электрофила и условий реакции к органическим фосфинам, фосфиноксидам и фосфиновым кислотам.

2.1.1. Реакция α -метилстиролов с красным фосфором в сверхосновной суспензии KOH/DMCO

В литературном обзоре (см. раздел 1.1.2.3) рассмотрена реакция красного фосфора с α -метилстиролом при термическом нагревании (78-80°C). Основные фосфорорганические продукты реакции – бис(2-фенилпропил)фосфиноксид (выход 10%) и 2-фенилпропилфосфиновая кислота (выход 22%). В то же время образование бис(2-фенилпропил)фосфина наблюдалось лишь в минорных количествах, а образование трис(2-фенилпропил)фосфина не наблюдалось вовсе.

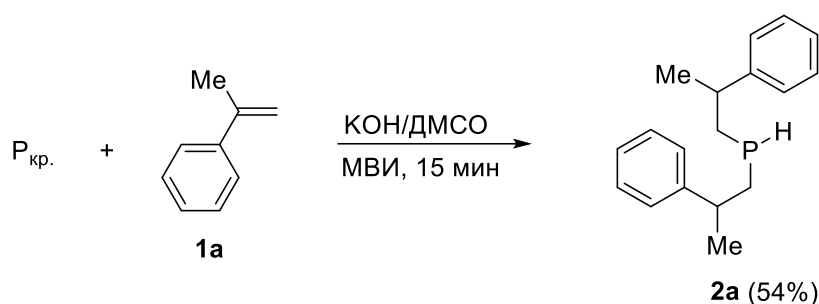
С целью селективного получения объемных вторичных и третичных фосфинов нами осуществлена реакция красного фосфора с α -метилстиролами **1a,б** в сверхосновной системе в условиях микроволнового содействия [79, 80]. В качестве источника микроволнового излучения использован как специализированный реактор, так и обычная бытовая микроволновая печь.

Эксперименты показали, что реакция проходит легко при 180°C в течение 20 минут в микроволновом реакторе или при 600 Вт в течение 6 минут в бытовой микроволновой печи с образованием смеси вторичного **2a** и третичного фосфинов **3a** в почти равных количествах с общим выходом 68% (по данным ЯМР ^{31}P), конверсия алкена около 80%. Уменьшение мощности излучения и увеличение времени реакции до 15 минут позволяет направить данную реакцию на образование фосфинов с общим выходом 85% (выход рассчитан на исходный алкен).

На основе полученных данных нами найдены эффективные условия для селективного образования бис(2-арилпропил)фосфинов **2a,б** и три(2-арилпропил)фосфинов **3a,б**.

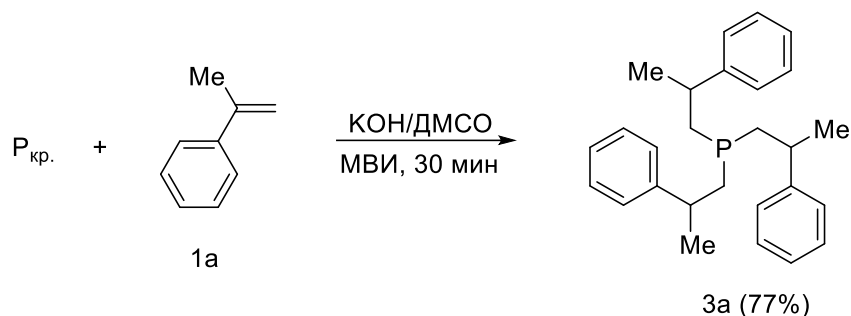
Оказалось, что в сверхосновной системе КОН/ДМСО при микроволновом содействии 200 Вт (соответствует 180°C в микроволновом реакторе) α -метилстирол **1a** легко реагирует с красным фосфором, образуя бис(2-фенилпропил)фосфин **2a** с препаративным выходом 54% (Схема 59). Молярное соотношение реагентов алкен/ $\text{P}_{\text{кр.}}$ /КОН составляет 4:10:11 [79].

Схема 59



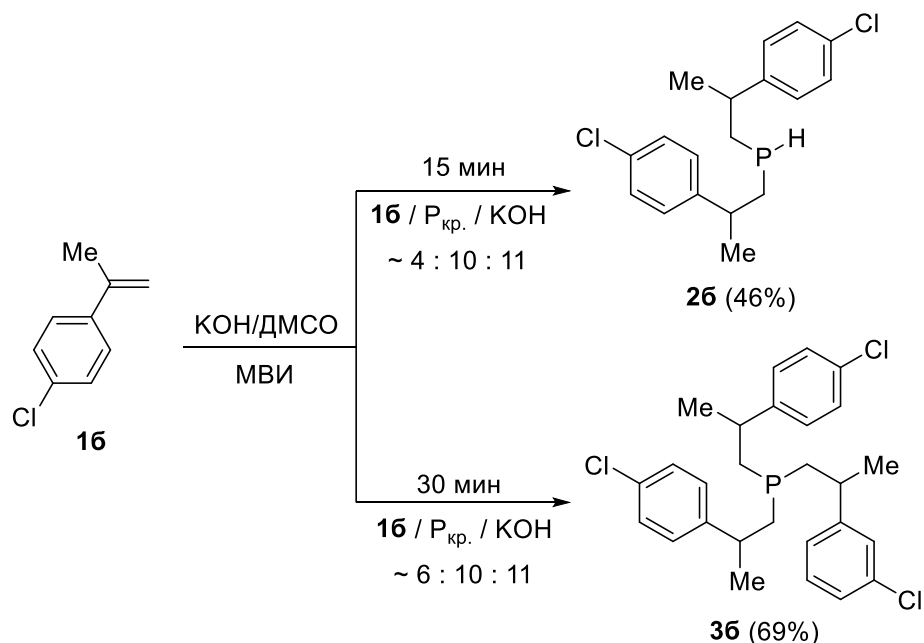
Использование большего количества α -метилстирола **1a** (соотношение реагентов алкен/ $\text{P}_{\text{кр.}}$ /КОН = 6:10:11), а также увеличение времени микроволнового излучения до 30 мин позволяет направить данную реакцию на образование трис(2-фенилпропил)фосфина **3a**, препаративный выход которого составляет 77% (Схема 60).

Схема 60



4-хлор- α -метилстирол **16** также легко участвует в реакции с красным фосфором в системе KOH/ДМСО, образуя, в зависимости от выбранных условий, либо вторичный фосфин **26** с выходом 46%, либо третичный фосфин **36** с выходом 69% (Схема 61). Необходимо отметить, что наличие 4-хлорфенильной группы в синтезированных фосфинах открывает широкие возможности для их дальнейшей функционализации, используя, например, реакции кросс-сочетания.

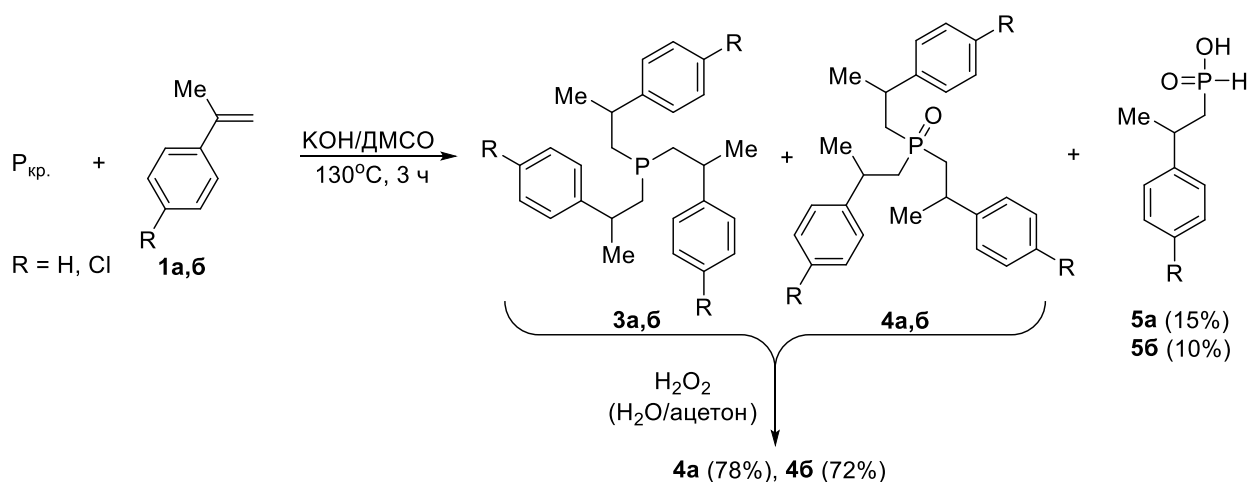
Схема 61



Далее, с целью сравнения, мы исследовали фосфорилирование α -метилстиролов **1a,б** красным фосфором при обычном (термическом) нагревании [79]. Оказалось, что при 130°C данная реакция протекает за 3 ч, приводя к эквимольной смеси третичного фосфина **3a,б** и третичного фосфинооксида **4a,б**, а также к калиевой соли фосфиновой кислоты и

гипофосфиту калия KH_2PO_2 (Схема 62). Свободные кислоты **5a,б** были выделены с выходом 15 и 10% для α -метилстирола и 4-хлор- α -метилстирола, соответственно, путем экстракции из подкисленной реакционной смеси. Выделенная же смесь фосфина **3a,б** и фосфиноксида **4a,б** была обработана перекисью водорода в среде ацетон/вода, и таким путем был получен чистый фосфиноксид **4a,б**. Выход третичного фосфиноксида, синтезированного на основе α -метилстирола составил 78%, а 4-хлор- α -метилстирола— 72% (в расчете на исходный алкен).

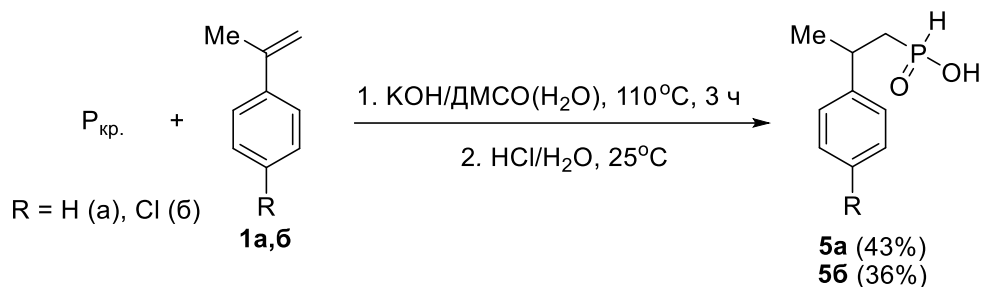
Схема 62



Детальное изучение условий реакции показало, что соотношение реагентов алкен/ $\text{P}_{\text{кр.}}$ / KOH $\sim 6:10:11$ и температура 130°C являются оптимальными условиями для препаративного синтеза фосфиноксидов **4a,б**. Более низкая температура 120°C при прочих равных условиях, приводит к резкому уменьшению селективности реакции: кроме ожидаемых продуктов **3a,б**, **4a,б**, **5a,б** образуются вторичные фосфины **2a,б** и их оксиды. Между тем, последующее понижение температуры реакции до 110°C и одновременное уменьшение основности среды (за счет добавления 50 мол.% воды в систему KOH/DMSO) приводит к изменению хемонаправленности реакции. В этих условиях основным фосфорорганическим продуктом становится фосфиновая кислота **5a,б**, препаративный выход которой

составляет 43% для α -метилстирола и 36% для 4-хлор- α -метилстирола (Схема 63).

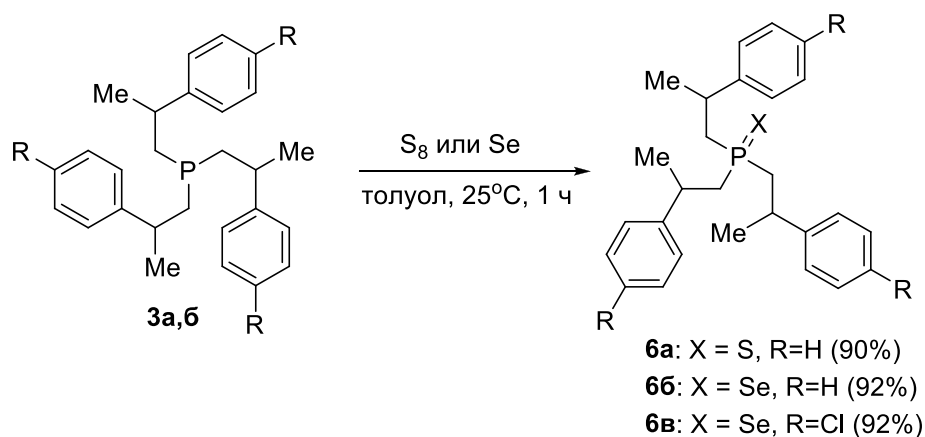
Схема 63



В качестве примера применения синтезированных третичных фосфинов как стартовых соединений для органического синтеза нами осуществлено халькогенирование и кватернизация трис(2-арилпропил)фосфинов **3a,b** элементными халькогенами и метилиодидом.

Эксперименты показали, что представленные третичные фосфины **3a,b**, несмотря на их стерически затрудненную структуру, при комнатной температуре в растворе толуола легко окисляются элементными серой и селеном, образуя третичные фосфинхалькогениды **6a-в** с практически количественным выходом (Схема 64).

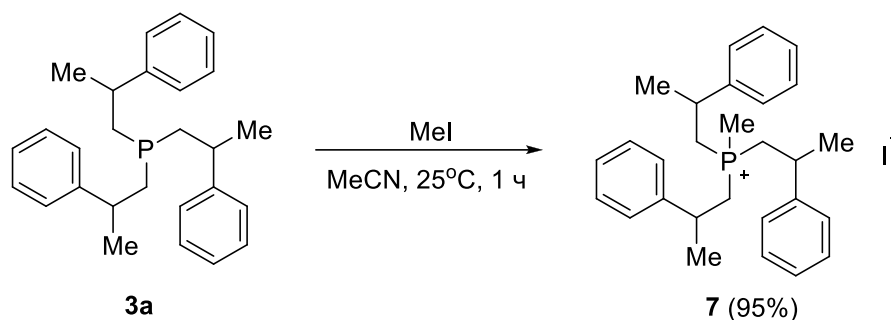
Схема 64



Кватернизация трис(2-фенилпропил)фосфина **3a** метилиодидом протекает также легко в растворе MeCN при комнатной температуре в

течение 1 часа (Схема 65). Выход фосфониевой соли **7** близок к количественному.

Схема 65



Структура синтезированных соединений была доказана методами ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{77}Se , 2D (COSY, HMBC) и ИК спектроскопией. Стереохимия полученных фосфинов установлена на основе их анализа по спектрам ЯМР ^{31}P .

В спектре ЯМР ^{31}P вторичного фосфина **2a** имеются три характеристичных пика при -81.0, -81.7 и -82.4 м.д. при интегральном соотношении около 1: 1.5: 1. Как и ожидалось, в спектре заметны сигналы трех диастереомерных пар. Одна из этих пар, в которой конфигурация хиральных атомов углерода различна (то есть $R_C S_C / S_C R_C$), имеет внутреннюю плоскость симметрии, поэтому эта диастереоизомерная пара является мезоизомером. Две другие диастереомерные пары содержат хиральные атомы углерода с одинаковой конфигурацией. В результате атом фосфора становится асимметричным в этих стереоизомерах, то есть $R_C R_C R_P / S_C S_C S_P$ и $S_C S_C R_P / R_C R_C S_P$. По-видимому, основной сигнал (-81.7 м.д.) в спектре ЯМР ^{31}P **2a** можно отнести к мезоизомеру ($R_C S_C / S_C R_C$), тогда как два небольших пика соответствуют C,P-хиральным изомерам ($R_C R_C R_P / S_C S_C S_P$ и $S_C S_C R_P / R_C R_C S_P$). Фосфин **2b**, ожидаемо, имеет аналогичные спектральные особенности.

Спектр ЯМР ^{31}P **3a** содержит два сигнала (-34.4 и -35.9 м.д.) с интегральным соотношением приблизительно 1 : 3. В этом случае стереохимический анализ указывает на то, что это соединение имеет только

два диастереомера (вместо четырех возможных, $N=2^3/2=4$), а именно $R_C R_C R_C / S_C S_C S_C$ и $R_C R_C S_C / S_C S_C R_C$, с количественным соотношением 1: 3.

Действительно, как видно из Рис. 1 молекулы трех возможных диастереомеров с различной конфигурацией атомов углерода, то есть $R_{C1} R_{C2} S_{C3} / S_{C1} S_{C2} R_{C3}$, $S_{C1} S_{C2} R_{C3} / R_{C1} R_{C2} S_{C3}$ и $R_{C1} S_{C2} R_{C3} / S_{C1} R_{C2} S_{C3}$, из-за присутствия оси C_3 , проходящей через атом фосфора (симметрия C_3), вырождаются в одиночный RRS/SSR диастереомер. Поэтому наиболее интенсивный сигнал в спектре ЯМР ^{31}P **3a** принадлежит «основному» диастереомеру RRS/SSR , тогда как низкий интенсивный пик соответствует «минорному» диастереомеру RRR/SSS . Спектры ЯМР ^{31}P соединений **2б**, **3б**, **4а,б**, **6а-в** и **7** показывают аналогичные особенности, которые могут быть объяснены таким же образом.

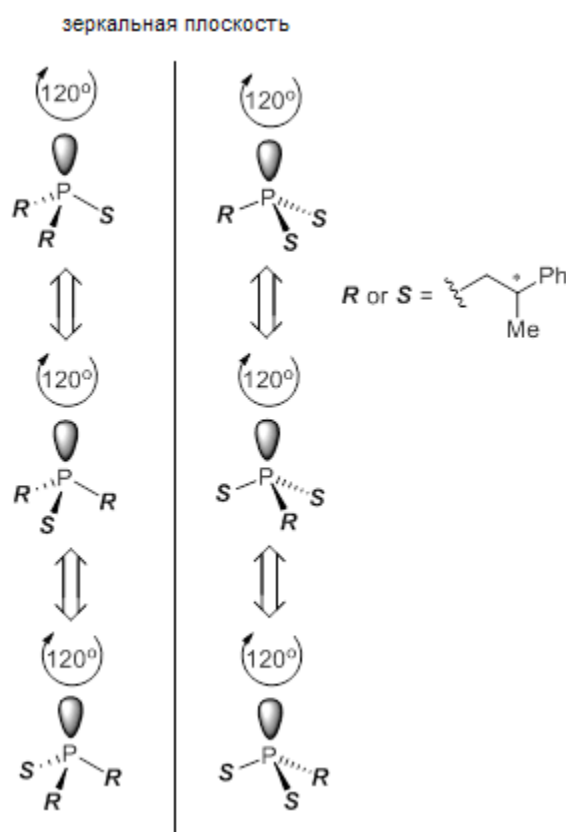


Рис. 1. Вырождение шести возможных стереоизомеров трис(2-фенилпропил)фосфина **3a**

Примечательно, что фосфиноксид **4a** можно перекристаллизовать с получением чистого SSR-энантиомера (Рис. 2). Последний, в соответствии с данными PCA, кристаллизуются в хиральную $P2_12_12_1$ пространственную группу. Его молекулярная структура показана на рис. 2. Стоит отметить, что все три P-CH₂-CH-CH₃ части принимают s-транс конформацию, хотя атом C(11) имеет R-конфигурацию, тогда как C(2) и C(20) атомы имеют S-конфигурацию.

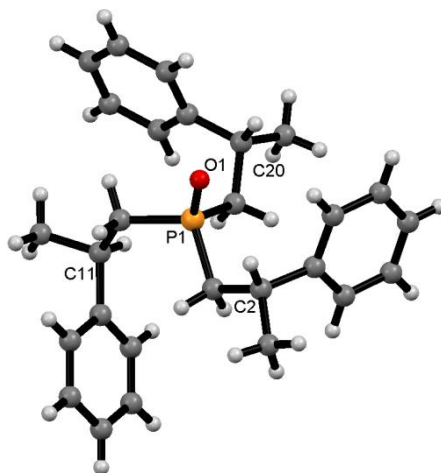


Рисунок 2. Структура SSR-изомера трис(2-фенилпропил)фосфиноксида **4a**.

Таким образом, разработан простой одnoreакторный синтез вторичных и третичных фосфинов на основе прямого фосфорилирования доступных α -метилстиролов элементарным (красным) фосфором в суперосновной системе KOH/ДМСО. В результате реакции получили недоступные до сих пор бис(2-арилпропил)фосфины и трис(2-арилпропил)фосфины с выходами 46-77%.

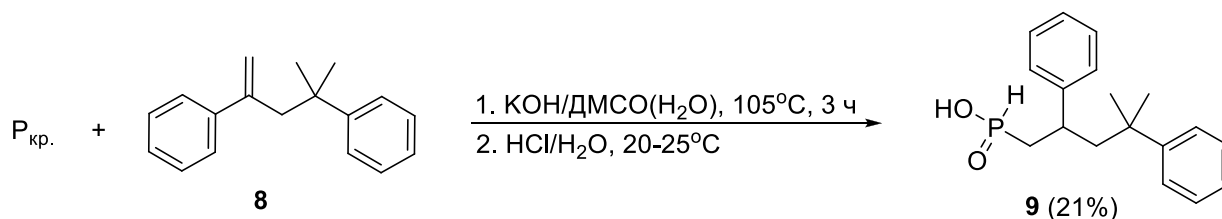
2.1.2. Фосфорилирование димера- α -метилстирола системой P_{кр.}/KOH/ДМСО

С целью получения новых теоретически и практически важных данных о закономерностях и границах использования оригинальной реакции формирования C-P связи из элементарного фосфора и электрофилов мы впервые изучили фосфорилирование 4-дифенил-4-метил-1-пентена **8** (димер

α -метилстирола) красным фосфором в сверхосновной системе КОН/ДМСО [81].

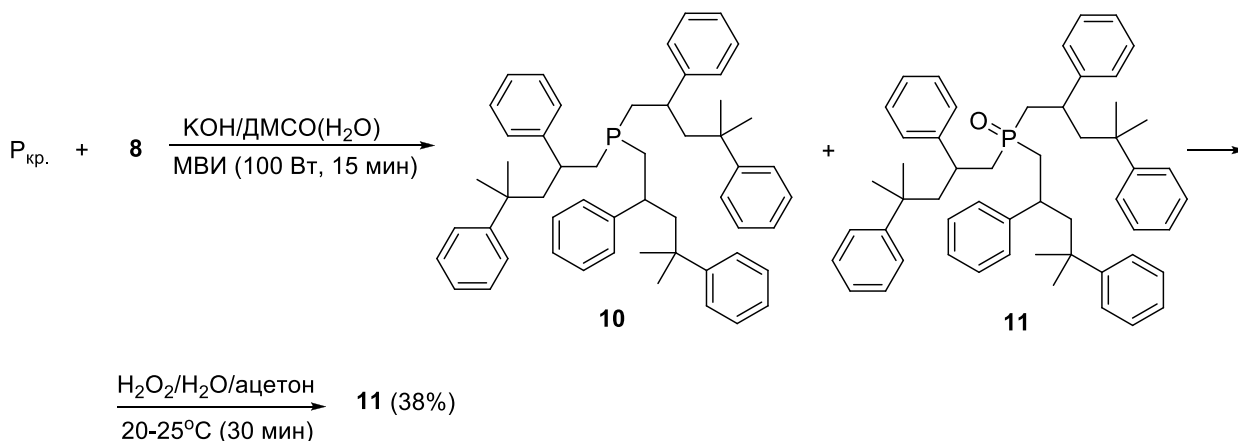
Эксперименты показали, что димер α -метилстирола **8** реагирует с триадой $P_{кр.}/KOH/DMCO$ в присутствии небольших количеств воды при нагревании ($105^{\circ}C$, 3 ч), образуя (после подкисления реакционной смеси) 4-метил-2,4-дифенилпентилфосфиновую кислоту **9** с препаративным выходом 21% (не оптимизирован) (схема 66). Кроме того, в реакционной смеси присутствуют минорные количества соответствующих первичного и вторичного фосфинов - 4-метил-2,4-дифенилпентил- и бис(4-метил-2,4-дифенилпентил)фосфины (данные ЯМР ^{31}P).

Схема 66



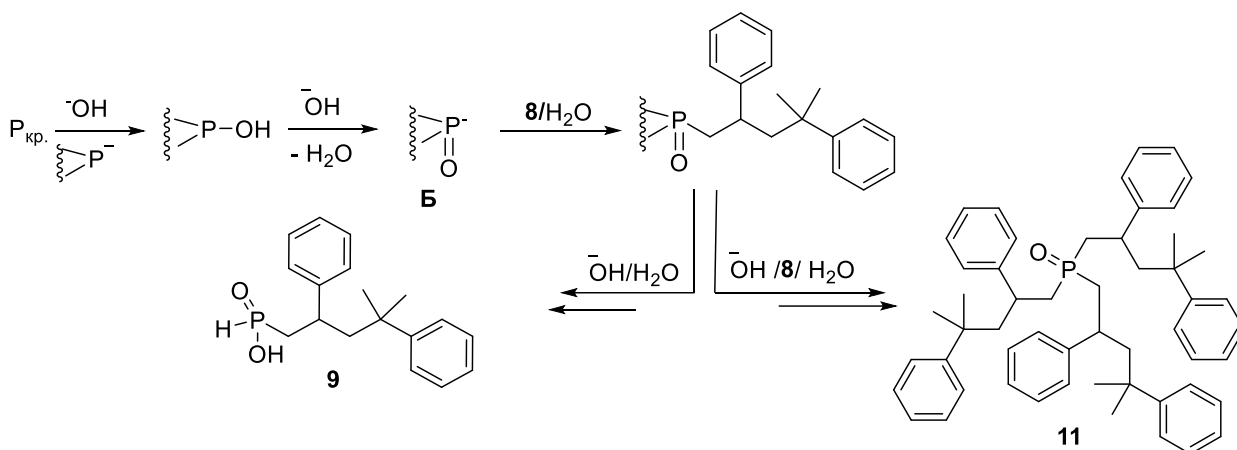
Микроволновое промотирование (100 Вт, 15 мин) данной реакции позволяет получить в основном трис(4-метил-2,4-дифенилпентил)фосфин **10** и трис(4-метил-2,4-дифенилпентил)фосфиноксид **11**. Последний был выделен с выходом 38% после обработки сырого продукта раствором H_2O_2/H_2O /ацетон ($20-25^{\circ}C$, 30 мин) (схема 67).

Схема 67



Образование кислоты **9** и фосфиноксида **11** протекает, очевидно, с участием фосфинит-анионов **Б**, которые генерируются вместе с фосфид-анионами из красного фосфора под действием сильного основания и реагируют далее со стирилом **8** по механизму, изображенному на схеме 68.

Схема 68



Строение синтезированных соединений **9** и **11** подтверждено данными ЯМР (1H и ^{31}P) и ИК спектроскопии. Для соединения **11** был выполнен РСА (Рис. 3), согласно которому атом Р имеет пирамидальную координацию, длина связи Р-О составляет 1.490(1) Å, длины связей Р-С попадают в интервал 1.818(2)-1.820(2) Å. Длины связей С-С составляют 1.530(2)-1.550(2) Å, в Ph-кольцах 1.381(3)- 1.402(2) Å. Валентные углы О-Р-С равны 114.06-115.11°, С-Р-С – 102.81-104.52°, и отличаются от идеального тетраэдрического угла (109.5°). Соединение **11** имеет три хиральных атома углерода (C8, C9, C54).

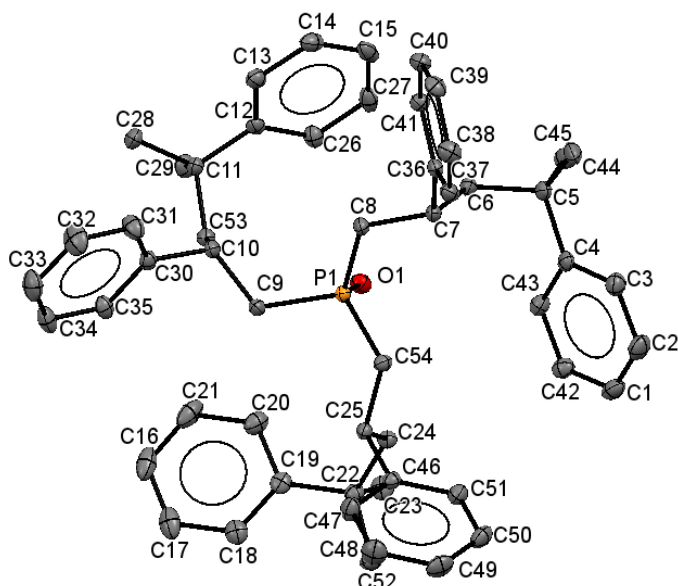


Рисунок 3. Молекулярная структура трис(4-метил-2,4-дифенилпентил)фосфиноксида **11**

Таким образом, реализована реакция прямого фосфорилирования димера α -метилстирола **8** красным фосфором в сверхосновной системе КОН/ДМСО, позволяющая получать 4-метил-2,4-дифенилпентилфосфиновую кислоту **9** (нагревание реагентов при 105°C в течение 3 ч) или трис(4-метил-2,4-дифенилпентил)фосфиноксид **11** (микроволновое облучение, 15 мин) с выходом 21 и 38%, соответственно.

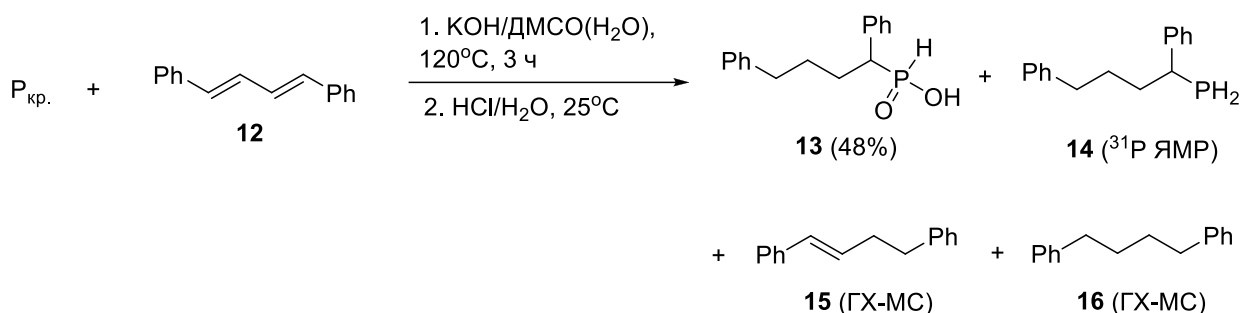
2.1.3. Синтез 1,4-дифенилбутилфосфиновой кислоты из красного фосфора и 1,4-дифенилбутадиена-1,3

С целью расширения возможностей фосфорорганического синтеза на основе реакции Трофимова-Гусаровой мы провели первый пример прямого фосфорилирования диенов триадой $P_{кр.}/KOH/DMCO$ [82].

Эксперименты показали, что фосфорилирование транс,транс-1,4-дифенилбутадиена-1,3 **12** красным фосфором в сверхосновной системе КОН/ДМСО протекает эффективно при интенсивном перемешивании реагентов при 100-130°C с получением 1,4-дифенилбутилфосфиновой кислоты **13**, которую выделили после кислотной обработки реакционной

смеси. Наиболее высокий выход кислоты **13** 48% получен при 120°C (3 ч) и молярном соотношении **12**/P_{кр.}/KOH·0.5H₂O/H₂O = 1: 6.9: 8.5: 3.8 (Схема 69). Кроме того, в качестве побочных продуктов были идентифицированы первичный фосфин **14**, 1,4-дифенилбут-1-ен **15** и 1,4-дифенилбутан **16** методами ³¹P ЯМР и ГХ-МС.

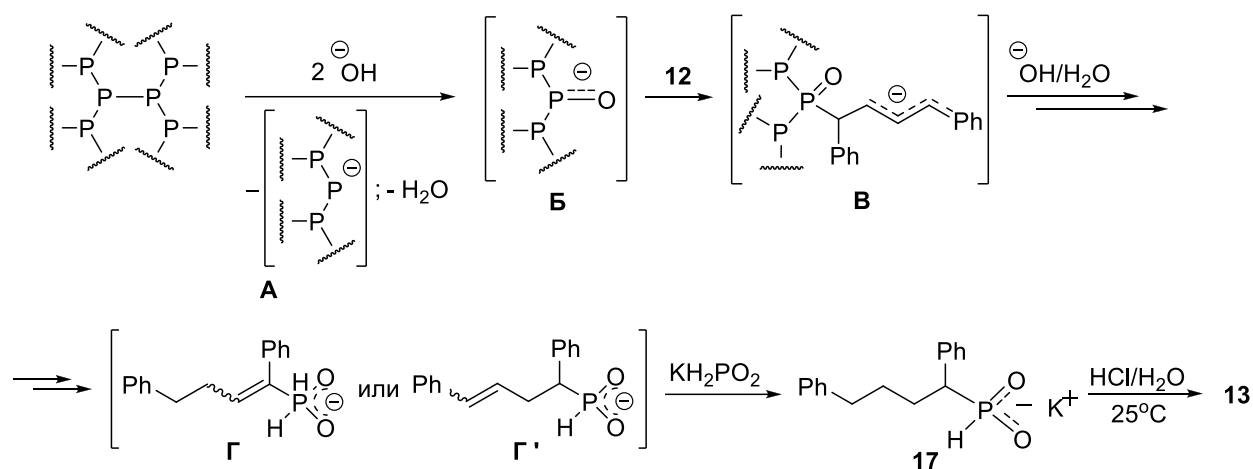
Схема 69



Для того чтобы определить возможный механизм реакции мы провели дополнительные эксперименты. Оказалось, что диен **12** при нагревании (100°C, 3 часа) в сверхосновной системе KOH/ДМСО (H₂O) не претерпевает каких либо изменений. Таким образом, образование соединений **15** и **16** в качестве побочных продуктов реакции, вероятно, связано с побочным восстановлением **12** гипофосфитом калия, который образуется в реакционной смеси. Важно отметить, что ЯМР спектр ¹³C водного слоя разбавленной реакционной смеси содержит сигналы калиевой соли кислоты **13**, в то время пики олефиновых атомов углерода отсутствуют. Это ясно указывает на то, что кислота образуется непосредственно из реакции красного фосфора с **12**, а не посредством гидрирования с помощью H₃PO₂ возможных исходных ненасыщенных соединений, например, (1,4-дифенилбут-3-ен-1-ил)- или (1,4-дифенилбут-2-ен-1-ил) фосфиновых кислот. Основываясь на этих результатах, мы предполагаем, что процесс инициируется расщеплением Р-Р-связей красного фосфора гидроксид анионами, с образованием высоконуклеофильных полиядерных частиц, фосфид [P_m]⁻ (А) и фосфинит

$[P_n-O]^-$ (**Б**)-анионов (Схема 70). Дальнейшее присоединение фосфинит-аниона к диену **12** приводит к карбаниону **В**, в котором связь С-Р присоединена к фосфорному кластеру. Последующее расщепление оставшихся связей Р-Р в анионе **В** гидроксид-анионами HO^- приводит, в конечном итоге, к соли (1,4-дифенилбут-3-ен-1-ил) **Г** и / или (1,4-дифенилбут-2-ен-1-ил)фосфиновых **Г'** кислот. Восстановление полученных солей гипофосфитом калия (KH_2PO_2) приводит к 1,4-дифенилбутилфосфинату калия **17**, подкисление которого обеспечивает получение свободной кислоты **13**. Первичный фосфин **14**, вероятно, образуется либо из фосфид-анионов **А** аналогичным образом, либо посредством основно-катализируемого моноприсоединения RH_3 к диену **12**. Фосфин RH_3 образуется в качестве побочного продукта при реакции красного фосфора со щелочью.

Схема 70



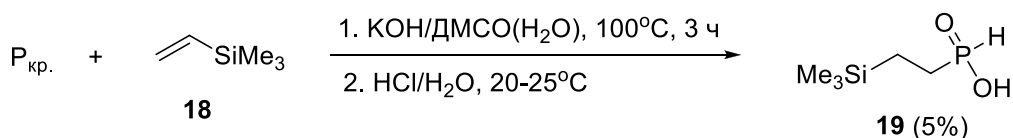
Таким образом, реализована реакция транс, транс-1,4-дифенилбутадиена-1,3 **12** с красным фосфором в сверхосновной $KOH/DMCO$ (H_2O) системе ($120^\circ C$, 3 часа) в результате которой, после кислотной обработки, получена 1,4-дифенилбутилфосфиновая кислота **13** с выходом 48%.

2.1.4. Фосфорилирование винил(триметил)силана системой $P_{кр.}/KOH/DMCO$

На примере винил(триметил)силана **18** впервые показано, что винилсиланы могут быть использованы как электрофилы в реакциях прямого фосфорилирования красным фосфором в присутствии сверхсильных оснований [83].

Так, нагревание (100°C, 3 ч) винил(триметил)силана **18** и красного фосфора в суспензии $KOH/DMCO(H_2O)$ приводит (после подкисления реакционной смеси) к функциональнозамещенной 2-(триметилсилил)этилфосфиновой кислоте **19** с выходом 5% (Схема 71). При проведении реакции в более мягких условиях (60°C, 3 ч) выход кислоты **19** не увеличивается.

Схема 71



Основным фосфорсодержащим продуктом данной реакции оказался гипофосфит калия (ЯМР ^{31}P , $\delta_P = 3.2$ м.д., триплет, $^1J_{PH} 461$ Гц), образующийся при щелочном гидролизе элементарного фосфора. Незначительный выход кислоты **19** обусловлен, очевидно, легкостью расщепления $C_{sp^2}\text{-Si}$ связи винилтриметилсилана в высокоосновной среде с выделением этилена.

Стоит отметить, что ранее кислота **19** была получена с препаративным выходом 50% (выход по ЯМР – 85%) на основе радикального присоединения гипофосфита натрия к винил(триметил)силану в присутствии Et_3B (100 мол.%) на воздухе [84].

Таким образом, на примере винил(триметил)силана **18** впервые продемонстрирована принципиальная возможность прямого

фосфорилирования элементо-замещенных алкенов элементарным фосфором в суперосновных условиях.

2.2. Прямое фосфорилирование галогенидов конденсированных аренов элементарным фосфором или фосфином в сверхосновных системах

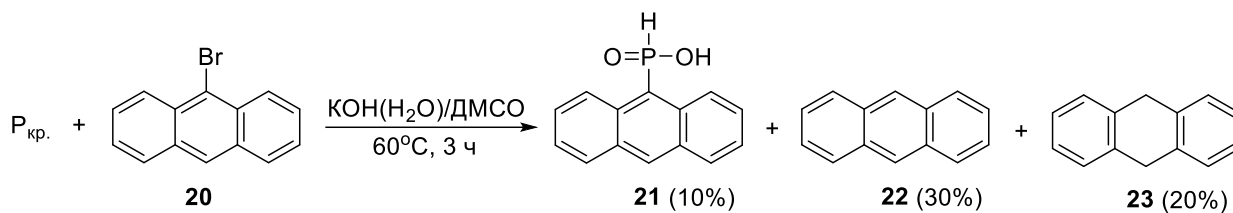
Систематически изучены реакции 1-бромнафталина и 9-бромантрацена с красным фосфором (или генерируемым из него фосфином) в сверхосновных системах КОН/ДМСО или $t\text{BuOM}$ ($M = \text{Na}, \text{K}$)/ДМСО, протекающие в мягких условиях (60-70°C) и приводящие к органическим фосфинам с объемными радикалами - перспективные лиганды для металлокомплексов различного назначения и прекурсоры для дизайна люминесцентных материалов.

2.2.1. Фосфорилирование 9-бромантрацена: синтез фосфиновой кислоты

Впервые реализована реакция элементарного (красного) фосфора с галогенантраценом, а именно 9-бромантраценом, в сверхосновной системе [85].

Оказалось, что нагревание (60°C, 3 ч) бромида **20** и красного фосфора в системе КОН/ДМСО с небольшими добавками воды приводит к образованию 9-антраценилфосфиновой кислоты **21** с выходом до 10% (не оптимизирован). В этих условиях образуются также антрацен **22** и 9,10-дигидроантрацен **23**, выход которых 30% и 20%, соответственно (Схема 72). В реакционной смеси присутствуют также следовые количества 9-антрола (данные масс-спектрометрии).

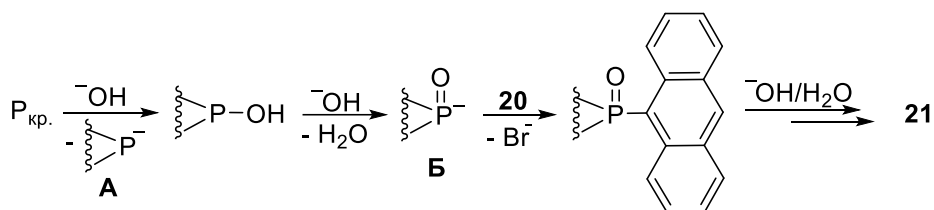
Схема 72



В отсутствие основания реакция фосфорилирования не реализуется. Этот факт подтверждает нуклеофильный характер образования С-Р связи.

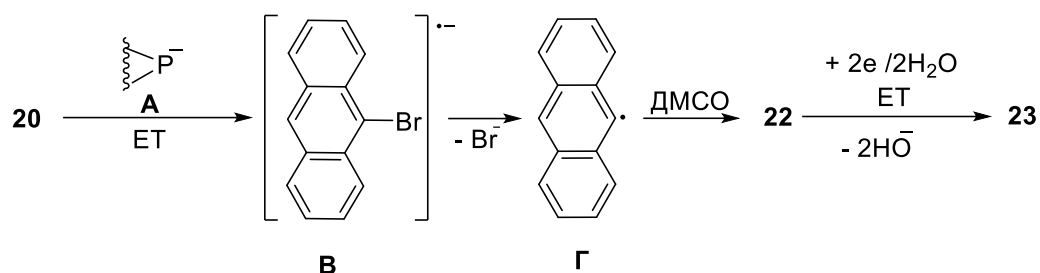
Механизм реакции, вероятно, выглядит следующим образом. На первой стадии из элементного фосфора под действием сверхоснования генерируются фосфорсодержащие нуклеофилы – полифосфид- (**А**) и полифосфинит- (**Б**) анионы (см. схему 1) [26]. Последние реагируют с 9-бромантраценом **20**, образуя кислоту **21** (схема 73).

Схема 73



Полифосфид-анионы **А**, возможно, участвуют далее в процессе одноэлектронного переноса (ЕТ) с образованием нестабильного анион-радикала 9-бромантрацена **В**, который распадается на анион брома и радикал антрацена **Г**. Последний может отрывать атом водорода у ДМСО, превращаясь в нейтральную молекулу антрацена **22**. Перенос электрона на молекулу антрацена **22** с аниона **А** или анион-радикала **Б** приводит к восстановленному 9,10-дигидроантрацену **23** (Схема 74).

Схема 74



Этот механизм согласуется с литературными данными для реакций 9-бромантрацена с С- или О-нуклеофилами в сверхосновных системах, где также наблюдали образование антрацена [86-87]. Тогда как для образования 9,10-дигидроантрацена **23** требуется более сильная восстановительная система [88].

Стоит отметить, что ранее для фосфорилирования антраценов или их галогенпроизводных обычно использовали галогениды фосфора [89-92], алкил- и арилфосфиты [93-95] или гипофосфиты [96].

Таким образом, впервые реализована реакция фосфорилирования 9-бромантрацена **20** красным фосфором в присутствии сильных оснований, протекающая с образованием 9-антраценилфосфиновой кислоты – перспективный объемный лиганд для получения металлокомплексов различного назначения [88, 97-100], исходное соединений для дизайна люминесцентных материалов [101, 102] и стабилизатор наночастиц [93].

2.2.2. Синтез ди(1-нафтил)фосфина из 1-бромнафталина и фосфина в сверхосновных системах

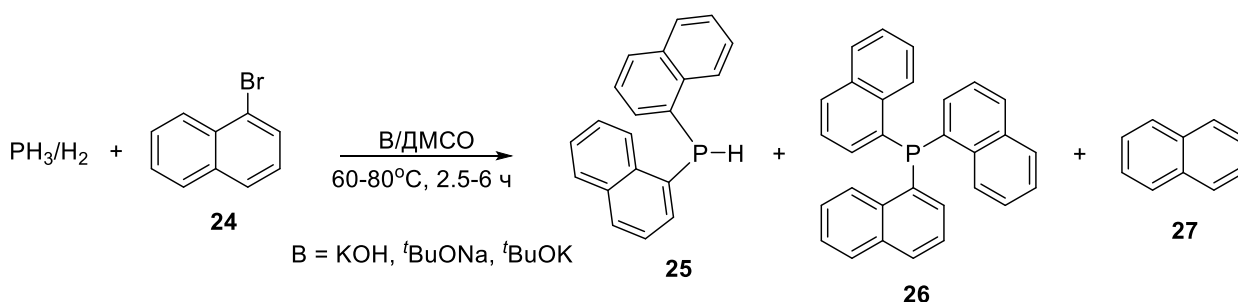
В литературном обзоре рассмотрено прямое фосфорилирование 1-бромнафталина красным фосфором в сверхосновной суспензии $\text{KOH}/\text{DMSO}(\text{H}_2\text{O})$ (см. раздел 1.1.6). Однако нет данных о реакции фосфина (PH_3) с 1-бромнафталином в этой системе. Поэтому нами изучена реакция 1-

бромнафталина **24** с фосфином (PH_3) в различных сверхосновных системах (KOH/DMCO , $^t\text{BuONa}/\text{DMCO}$, $^t\text{BuOK}/\text{DMCO}$) [103, 104].

Стоит отметить, что в литературе описано взаимодействие 1-бромнафталин с системой $^t\text{BuOK}/\text{DMCO}$ [105]. В результате наблюдалось образование нафталина, 1- и 2-метилнафталина, 1,2-диметилнафталина, 1- и 2-*трет*-бутоксинафталина, динафталина, динафтиловых эфиров, нафтолов, метилмеркаптонафтолов.

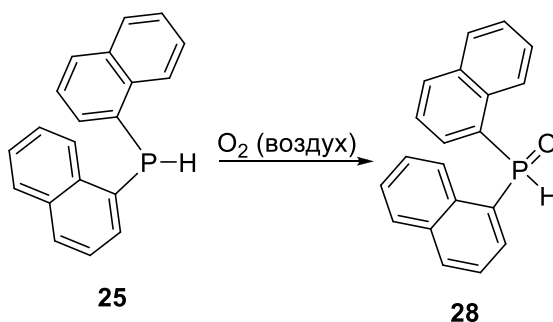
Наши эксперименты показали, что фосфин, генерируемый из красного фосфора и водного KOH , реагирует с 1-бромнафталином **24** в сверхосновных системах, таких как $^t\text{BuOK}/\text{DMCO}$, $^t\text{BuONa}/\text{DMCO}$ и KOH/DMCO при нагревании ($60\text{--}80^\circ\text{C}$, 2.5-6 ч) в атмосфере аргона с образованием динафтилфосфина **25**, тринафтилфосфина **26** и нафталина **27** (Схема 75).

Схема 75



Вторичный фосфин **25** при выделении в присутствии воздуха легко окисляется до соответствующего фосфиноксида **28** (Схема 76).

Схема 76



Наиболее высокий выход динафтилфосфиноксида **28** (до 45%) получен при медленном прикапывании 1-бромнафталина **24** к раствору $t\text{BuOK}$ в ДМСО насыщенном фосфином при температуре 60-70°C в течение 2.5-4 часов (Таблица 1, опыт 1-3). Кроме того в небольших количествах наблюдается образование 1-нафтилфосфиноксида, 1,2-динафтилфосфина (1,2- Np_2PH) и 1,1,2-тринафтилфосфина (1,1,2- Np_3P) (данные ЯМР ^{31}P).

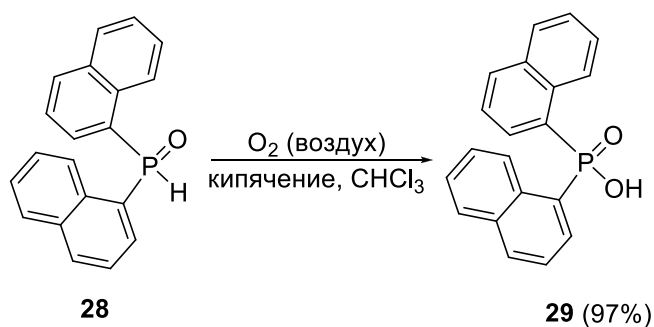
Увеличение температуры реакции до 80°C способствует уменьшению выхода вторичного фосфиноксида **28** до 19%, но увеличению выхода третичного фосфина **26** до 26% (Таблица 1, опыт 4), при этом выход фосфинов 1,2- Np_2PH и 1,1,2- Np_3P незначительно увеличивается (~ 5-10%). В этих условиях также наблюдается образование полинафталинов. Использование $t\text{BuONa}$ вместо $t\text{BuOK}$ при прочих равных условиях (60-70°C) приводит к небольшому снижению выхода **28** (35-38%) даже при увеличении времени реакции до 6 ч (Таблица 1, опыт 5-6). Вместе с тем при использовании системы $t\text{BuONa}$ /ДМСО, как и случае $t\text{BuOK}$ /ДМСО, наблюдается образование полинафталинов.

Таблица 1.

Опыт	Сверхоснование	Температура (°C)	Время (ч)	Продукты (выход %)			Конверсия BrNp (%)
				28	26	27	
1	$t\text{BuOK}$ /ДМСО	70	4	45	23	27	91
2	$t\text{BuOK}$ /ДМСО	60	4	35	9.3	19	86
3	$t\text{BuOK}$ /ДМСО	65-70	2.5	39	4	32	90
4	$t\text{BuOK}$ /ДМСО	80	4	19	26	23	99
5	$t\text{BuONa}$ /ДМСО	60	6	38	16	9.2	99
6	$t\text{BuONa}$ /ДМСО	70	2.5	35	8.4	28	88
7	KOH /ДМСО	65-70	4	4	2.5	28	53
8	KOH /ДМСО	60	5	0	1.5	23	30
9 (ТЕМРО)	$t\text{BuOK}$ /ДМСО	60	2.5	7	7	27	86

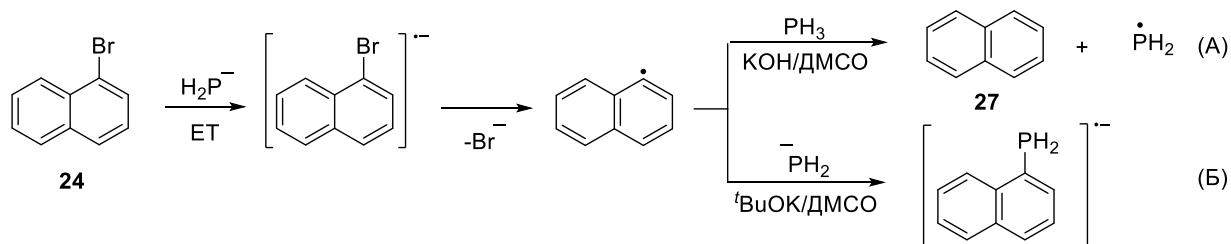
Примечательно, что целевой динафтилфосфиноксид **28** легко окисляется кислородом воздуха при нагревании (50-70°C) в органических растворителях с практически количественным получением ди(1-нафтил)фосфиновой кислоты **29** (Схема 77).

Схема 77



Использование гетерогенной системы КОН/ДМСО оказалось неэффективно для фосфинирования **24** при прочих равных условиях (Таблица 1, опыт 7-8). Выходы фосфорорганических соединений не превышают 7%, тогда как выход нафталина **27** остается на прежнем уровне. Это, вероятно, связано с чрезвычайно низкой растворимостью КОН в ДМСО (13 мг/100 мл ДМСО), что приводит к низкой концентрации фосфид-аниона (H_2P^-). Поэтому реакция PH_3 с нафталиновым радикалом дает нафталин, вследствие отрыва атома Н от неионизированной молекулы фосфина. В этом случае нафталин становится основным продуктом реакции (Схема 78, путь А).

Схема 78

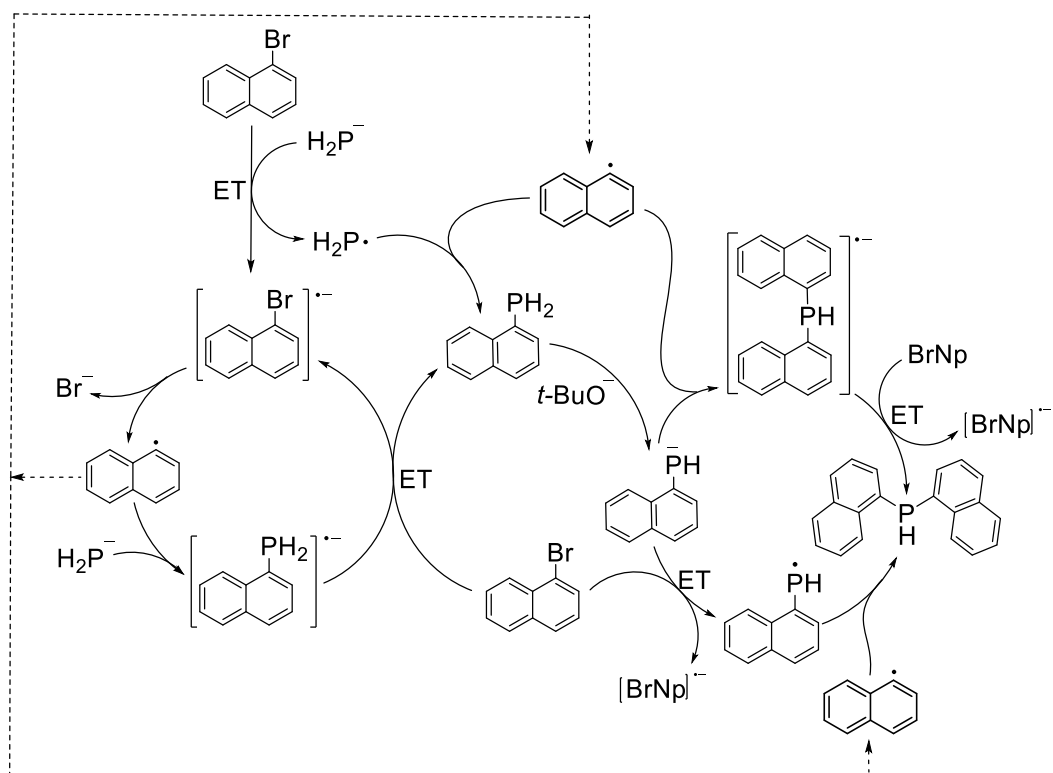


В случае гомогенной системы $t\text{BuOK/DMCO}$ (Таблица 1, опыт 1-6) фосфин (PH_3) почти полностью ионизируется в фосфид-анион (P^-H_2), который далее способен присоединяться к более электрофильному 1-нафтильному радикалу для получения анион-радикала 1-нафтилфосфина (Схема 78, путь Б). Отщепление атома водорода от растворителя 1-нафтильными радикалами дает продукт восстановления – нафталин **27**.

Мы обнаружили, что реакция ингибируется добавлением (10 мол.%) радикала-поглотителя ТЕМРО (Таблица 1, опыт 9), что свидетельствует о радикальном механизме реакции. Это предположение подтверждается также данными ЭПР и УФ-спектрами реакционной смеси (см. ниже).

В отсутствие основания реакция не происходит. Это доказывает нуклеофильный механизм присоединения, который, как предполагается, происходит через фосфид-анионы, образованные из PH_3 в сверхосновной системе $t\text{BuOK/DMCO}$. Однако в реакции также образуется нафталин. Поэтому, вероятно, как уже отмечалось ранее (см. раздел 1.1.6), реакция протекает через механизм радикально-нуклеофильного замещения ($\text{S}_{\text{RN}}1$ -механизм). Предложенный $\text{S}_{\text{RN}}1$ -механизм представляет собой цепной процесс, включающий радикалы и анионы радикалов в качестве промежуточных продуктов (Схема 79). Стадия инициирования представляет собой перенос электрона (ЕТ) с фосфид-аниона (P^-H_2) на молекулу 1-бромнафталины с образованием аниона радикала $[\text{BrNp}]^\pm$, который затем фрагментируется с образованием нафтильного радикала $[\text{Np}]^\cdot$ и иона брома (Br^-). Далее радикал нафталины $[\text{Np}]^\cdot$ способен связываться с H_2P^- анионом с образованием анион-радикала $[\text{NpPH}_2]^\pm$, который отдает электрон следующей молекуле бромнафталины, превращаясь в нейтральную молекулу первичного фосфина. Повторение данного цикла один или два раза позволяет объяснить образование вторичного фосфина **25** (схема 79), а также третичного фосфина **26**.

Схема 79



Интересно отметить, что рекомбинация радикалов не приводит к гашению реакции, так как образующийся радикал $\text{NpHP}^\bullet$ в процесс одноэлектронного переноса с 1-нафтилфосфидного аниона (NpHP^-), детектируется методом ЭПР спин-ловушечной методикой вместе с нафтильным радикалом.

Реакцию изучали методами ЭПР как в KOH/DMCO , так и в $t\text{-BuOK}/\text{DMCO}$ средах. Фосфорцентрированные радикалы и свободные радикалы нафталина в реакционных смесях в условиях реакции напрямую методом ЭПР зафиксировать не удалось из-за их крайне низкой устойчивости [106]. Поэтому реакция была осуществлена в присутствии спиновой ловушки С-фенил-N-*трет*-бутилнитрона (PBN) непосредственно в резонаторе ЭПР спектрометра. В реакционной смеси при этом был зарегистрирован спектр (Рис. 4, слева вверху), симуляция которого показала, что он состоит из сигналов трех спиновых аддуктов **30-32** (Рис. 4, слева внизу; спиновые аддукты изображены на Рис. 5). Два триплета дублетов с соотношением интенсивностей приблизительно 1:10 с характеристиками: 1) $g=2.0077$, a_N

=14.58 G, $a_H=4.23$ G; 2) $g=2.0077$, $a_N=15.80$ G, $a_H=2.30$ G. Третий более слабый сигнал с $g=2.0080$ представляет собой азотный триплет ($a_N=14.60$ G), расщепленный на 3 дублета с константами $a_p=15.00$ G, $a_H=4.8$ G, $a_H=2.6$ G. К концу реакции последний сигнал исчезает, и в спектре остаются лишь два выше указанных триплета дублетов, причем первоначальное соотношение их изменяется и становится примерно равным при общем снижении интенсивности (Рис. 4 справа вверху).

Первые два сигнала относятся к спиновым аддуктам нафталиновых углерод-центрированных радикалов, которые отличаются константами сверхтонкой связи (СТВ), а третий сигнал может быть образован ловушкой с фосфорцентрированным радикалом $NrHP^\bullet$ (см. Схему 79).

Следует подчеркнуть, что обычно механизм $S_{RN}1$ инициируется фото- или электрохимической активацией, но в нашем случае наблюдается термически инициированная реакция $S_{RN}1$, поскольку она происходит даже в темноте. Любопытно, что ожидаемый промежуточный первичный фосфин в реакционной смеси обнаруживается только около 1-5%, вероятно, из-за легкой диссоциации 1-нафтилфосфина до соответствующего аниона и его последующее участие в одноэлектронном переносе на молекулу 1-бромнафталина **24**.

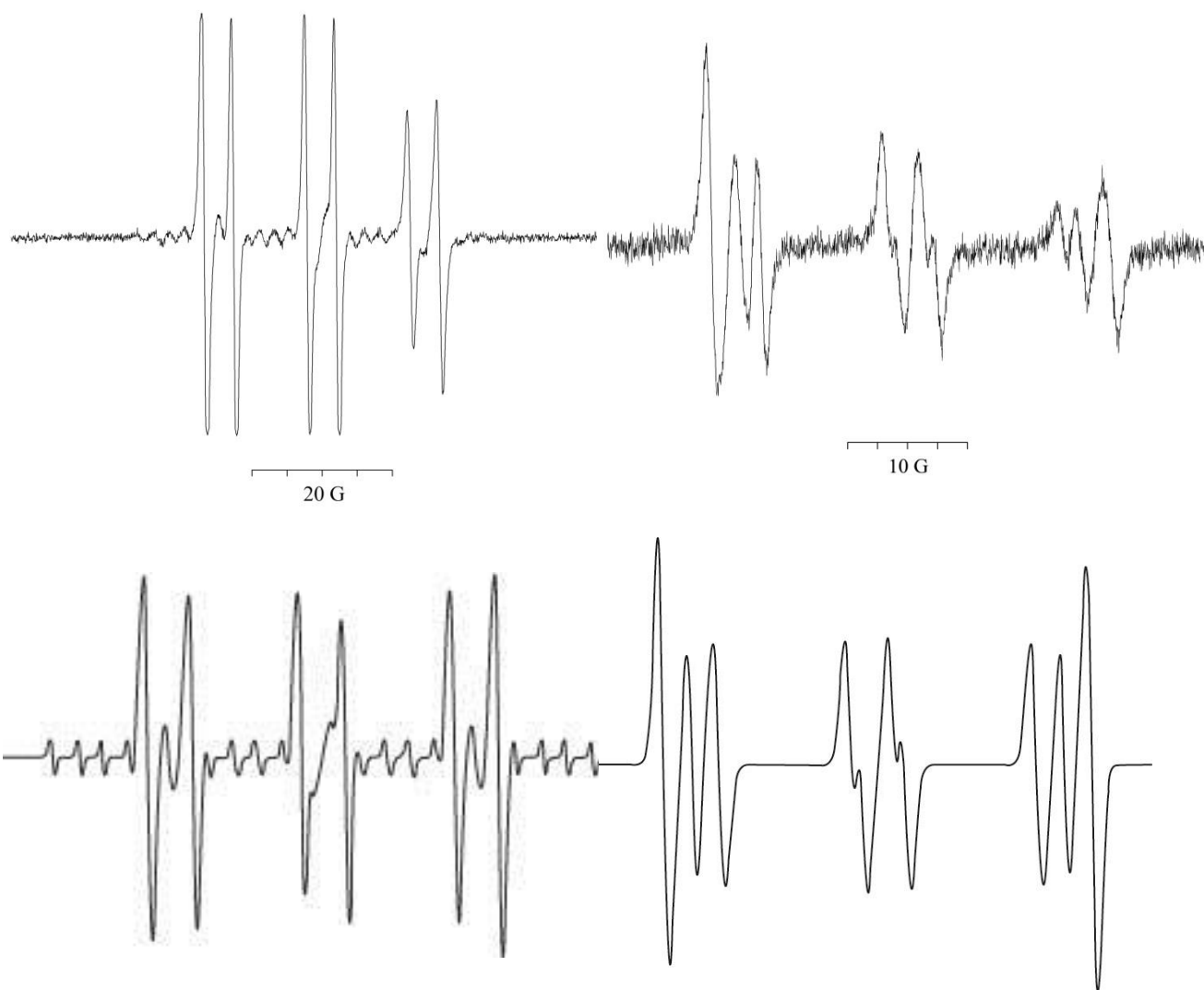


Рисунок 4. Спектры ЭПР реакционной смеси $\text{PH}_3/\text{KOH}/\text{DMCO}/\text{PBN}$

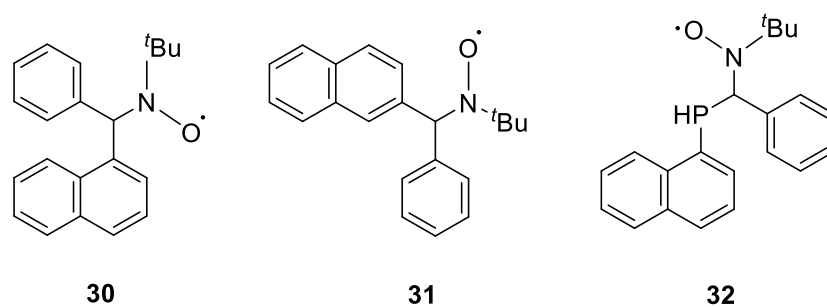


Рисунок 5. Спиновые аддукты

Кроме того, мы зарегистрировали УФ спектры реакционной смеси в атмосфере аргона. Мы обнаружили, что $t\text{BuOK}$ растворяется в ДМСО, образуя бледно-желтоватый раствор, причем полоса наблюдается при 307 нм

(Рис. 6). Окрашивание раствора, по-видимому, указывает на образование ионной пары с разделенными сольватами типа $K^+ \cdots O \rightarrow S^+ Me_2 \cdots ^- Ot-Bu$. Добавление фосфина (PH_3) к этой смеси приводит к появлению новой полосы при длине волны 364 нм, которая может быть отнесена к комплексам с участием фосфид-аниона. Добавление 1-бромнафталина **24** приводит к глубокой темно-фиолетовой окраске и появлению полос при 408 и 540 нм, что свидетельствует о формировании комплексов с переносом заряда предполагаемого вида $[NpPH_2^+ t-BuO^-]K^+$ (408 нм) или $[Np_2PH^+ t-BuO^-]K^+$, сольватированные ДМСО (Схема 80). Полоса на 408 нм довольно быстро исчезает (в течение 1-2 мин), тогда как полоса при 540 нм стабильна в течение длительного времени (1-4 часа в атмосфере Ar).

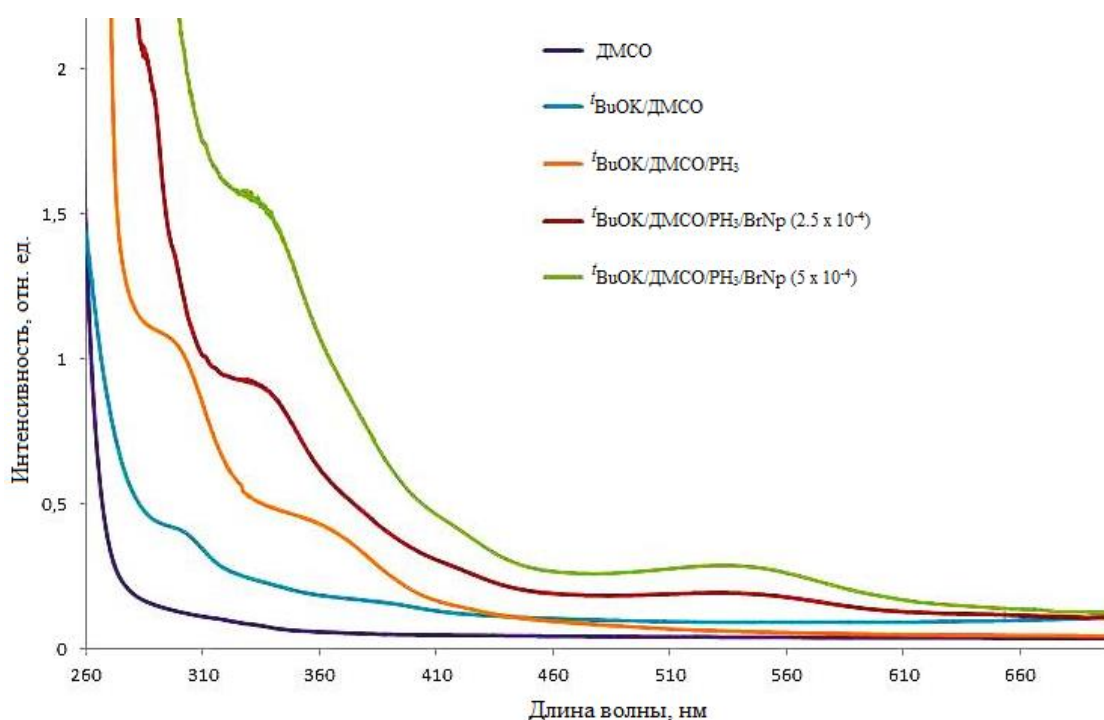
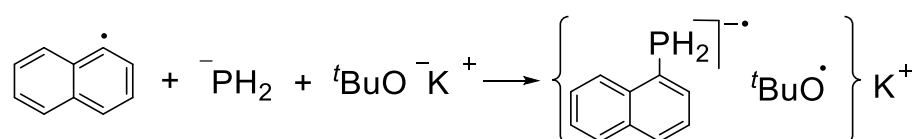


Рисунок 6. УФ-спектр

Схема 80



Из полученных данных следует, что фосфид-анион реагирует с нафтильным радикалом с образованием анион-радикала $[\text{NpPH}_2]^{\cdot-}$, который далее претерпевает перенос электрона на следующую молекулу 1-BrNp **24** с образованием вначале первичного фосфина NpPH_2 , а затем вторичных и третичных фосфинов.

Стоит отметить, что ранее динафтилфосфин и его оксид получали многостадийным и трудоемким методом с использованием агрессивного галогенида фосфора и огнеопасные нестабильные металлоорганические реагенты [107-110].

Таким образом, разработано удобное фосфинирование 1-бромнафталина **24** фосфином (PH_3) в суперосновной системе tBuOK/DMCO (70°C), приводящее к ди(1-нафтил)фосфину и его оксиду **28** – превосходные лиганды для металлокомплексных катализаторов [111-113]. Показана реакционная способность фосфид-аниона по отношению к 1-бромнафталину **24**, и установлено, что реакция протекает через основное радикальное нуклеофильное замещение ($\text{S}_{\text{RN}}1$ - механизм).

2.2.3. Синтез три(1-нафтил)фосфина

В настоящее время третичные фосфины широко используются в качестве универсальных лигандов для металлокомплексных катализаторов [114, 115]. Кроме того они нашли широкое применение в органическом синтезе, катализе и материаловедении [116, 117]. Особое внимание уделяется фосфинам, несущие объемные и пространственно затрудненные заместители у атома фосфора [103, 105, 118]. Как правило, такие фосфины показывают превосходные результаты в металл-катализируемых реакциях, в которых обычные фосфиновые лиганды (такие как Ph_3P и связанные с ним) либо неэффективны, либо вообще не работают. Одним из типичных представителей таких лигандов является три(1-нафтил)фосфин **26**. Последний, как было установлено, является высокоэффективным лигандом

для проведения разнообразных металл-катализируемых реакций [119]. Например, используя три(1-нафтил)фосфин **26**, было реализовано Pd-катализированное присоединение арилбороновых кислот к альдегидам, с получением разнообразных диарилметанолов с хорошими и высокими выходами [102-122]. Кроме того данный лиганд также успешно применяется в Rh-катализированном асимметричном гидрировании [123], гидроформилировании 1-гексена [124], стереоселективном 1,4-гидросилилировании α,β -ненасыщенных кетонов [125] и других реакциях [126]. Кроме того, три(1-нафтил)фосфин **26** был использован для получения Au(I) [127], Rh(I) [128], Pd(II) [129] комплексов, Ru и Os кластеров [130, 131].

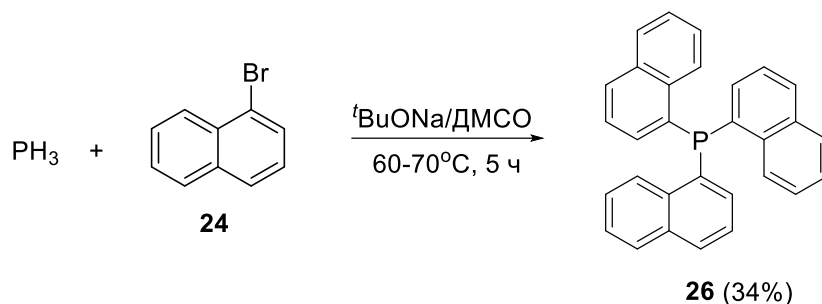
Между тем, несмотря на то, что три(1-нафтил)фосфин **26** является коммерческим продуктом, его широкое применение сдерживается труднодоступностью и высокой стоимостью. Классический метод синтеза **26**, основанный на реакции металлированного нафталина с хлоридом фосфора (PCl_3) малоэффективен.

В литературном обзоре рассмотрен метод получения три(1-нафтил)фосфина **26** реакцией красного фосфора с 1-бромнафталином в сверхосновной системе при микроволновом содействии (см. раздел 1.1.6). Однако выход третичного фосфина не превышает 25%.

Нам удалось усовершенствовать метод синтеза три(1-нафтил)фосфина **26** реакцией фосфина (PH_3) с 1-бромнафталином **24** в суперосновной системе $^t\text{BuONa}/\text{DMCO}$.

Эксперименты показали, что гидрофосфинирование 1-бромнафталина **24** фосфином протекает при медленном добавлении галогенарена к суспензии $^t\text{BuONa}/\text{DMCO}$ и энергичном пропускании через нее фосфиноводородной смеси при температуре 60°C в течении 3 ч. После прекращения насыщения фосфином реакционной смеси и дополнительном введении 1-бромнафталина **24** при температуре 70°C смесь перемешивали еще в течение 2 ч. Дальнейшая обработка реакционной смеси позволила получить третичный фосфин **26** с выходом 34% (Схема 81).

Схема 81



2.3. Реакция фуллерена (C_{60}) с фосфинами

На протяжении последних десятилетий функционализированные фуллерены привлекают большое внимание исследователей за счет их потенциальных применений для получения высокотехнологичных материалов, а также в области нанотехнологий. [132-135].

Особый интерес привлекают фуллерены, имеющие фосфиновые, фосфиноксидные и фосфоновые группы [136-141]. Среди этих соединений уже найдены эффективные прекурсоры лекарственных средств для лечения злокачественных опухолей, ВИЧ инфекции, остеопороза [134, 142]. Кроме того, фосфорсодержащие фуллерены могут быть использованы при создании материалов для органической электроники [143, 144], а также в качестве лигандов металлокомплексов различного назначения. В то же время известные методы синтеза фосфорсодержащих фуллеренов, как правило, многостадийны и неэффективны. Поэтому разработка новых удобных подходов для получения таких функциональных фуллеренов является актуальной задачей.

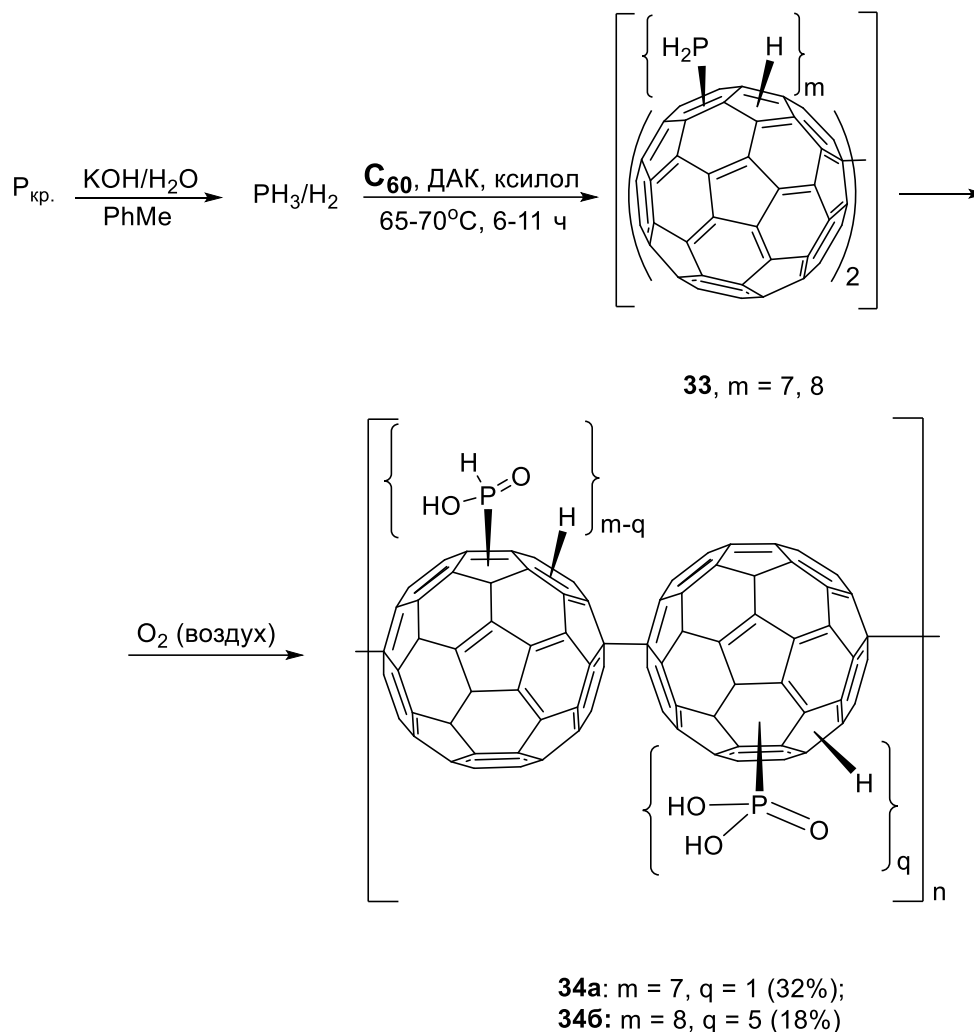
2.3.1. Присоединение PH_3 к C_{60} в радикальных условиях

Попытка прямого фосфорилирования фуллерена элементарным фосфором или фосфином в присутствии сильных оснований оказалась неудачной. Однако оказалось, что фосфин, генерируемый из красного

фосфора под действием водного КОН, в радикальных условиях взаимодействует с фуллереном C_{60} с образованием новых фосфорсодержащих олигофуллеренов [145].

Эксперименты показали, что в условиях радикального инициирования (25 мас% ДАК, 65-70°C, 6-11 ч, ксилолы) C_{60} реагирует с фосфином, образуя функциональные фосфорсодержащие олигофуллерены **34a,б**, представляющие собой порошки коричневого цвета, плохо растворимые в ДМСО и CS_2 , и не растворимые в большинстве других органических растворителей (эфир, спирт, ацетон, $CHCl_3$, CH_2Cl_2), а также в воде. Согласно данным спектроскопии ЯМР (1H , ^{31}P), ИК и рентгеноспектрального энергодисперсионного микроанализа (РСЭДМА), синтезированные олигофуллерены **34a,б**, содержат функциональные группы фосфиновых и фосфоновых кислот, соотношение которых зависит, в первую очередь, от времени реакции и составляет $\sim 7:1$ (для олигофуллерена **34a**, время пропускания фосфина 6 ч) и $1.5:1$ (для олигофуллерена **34б**, время реакции 11 ч). Следует отметить, что на первой стадии фосфорилирования фуллерена C_{60} фосфином образуются олигоаддукты типа $(H_2P)_mC_{60}H_m$ **33**, т.е. содержащие функции первичных фосфинов, которые при обработке на свету легко окисляются кислородом воздуха до фосфиновых и фосфоновых кислот, вследствие фоточувствительности фуллеренового каркаса (Схема 82).

Схема 82



В спектре ЯМР ^{31}P (ДМСО- d_6) олигофуллерена **34a** присутствует сигнал при 1.93 м.д. (д., $J_{\text{PH}} = 640$ Гц), что соответствует функциональной группе $\text{НОP}(=\text{O})\text{H}$ (т.е. характерный для фосфиновой кислоты), и один синглет при -0.57 м.д. (соответствует фрагменту фосфоновой кислоты $(\text{HO})_2\text{P}(=\text{O})$) [137]; соотношение этих сигналов $\sim 7:1$. Спектр ЯМР ^1H содержит синглет при 8.99 м.д. (P-ОН группы), дублет при 6.67 м.д. ($J_{\text{PH}} = 642$ Гц, P-H), три синглета одинаковой интенсивности при 6.94, 7.07 и 7.20 м.д. и два сигнала слабой интенсивности при 6.99 и 7.31 м.д. для пяти разных атомов водорода, непосредственно связанных с фуллереновым каркасом (C_{60}H), что свидетельствует о присоединении нескольких молекул фосфина к одной молекуле фуллерена. Спектр ^{13}C из-за низкой растворимости продукта не удалось снять. В ИК спектре полученного

олигофуллерена **34a** ($m = 7$, Рис. 7), имеются полосы поглощения в области 527, 577, 1182 и 1427, характерные для фуллеренового ядра, и полосы характерные для фосфиновых кислот 939 (ν P-C), 1006, 1050, (ν P-OH, PO_2^{s}), 1163, 1172 (ν P=O, PO_2^{as}), 1632 (ν OH^C), 2350 (ν PH), 2414 (ν OH^B), 2677 (ν OH^A), свидетельствующие о присутствии кислотных групп фосфора. По данным элементного анализа и РСЭДМА, полученный фосфорсодержащий фуллерен **34a** содержит воду и соответствует следующей структуре $\text{H}[\text{H}_3\text{C}_{60}(\text{PO}_2\text{H}_2)_3]_2(\text{PO}_3\text{H}_2) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$. Его выход составляет 32%.

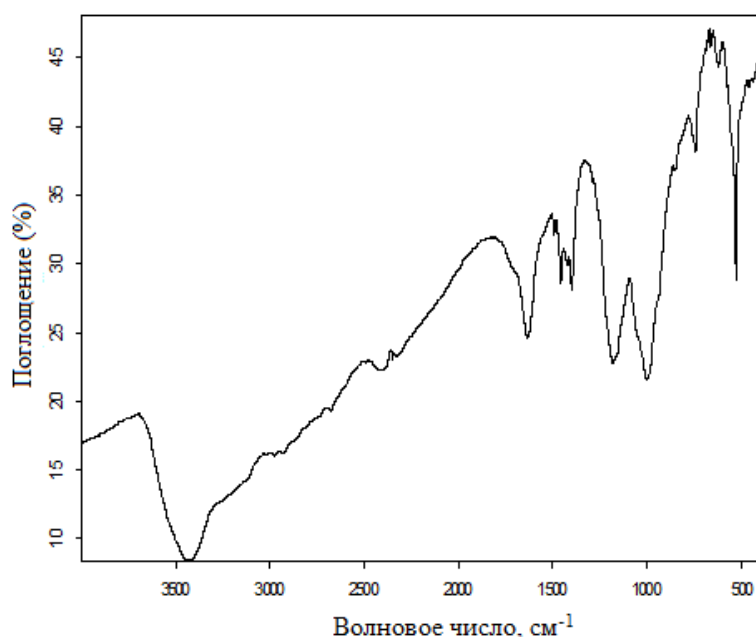


Рисунок 7. ИК спектр (KBr) олигофуллерена **34a**

При более длительной (11 ч) реакции C_{60} с фосфином (65-70°C, 1,4-ксилол, 55 мас% ДАК) был получен олигофуллерен **34б**, содержащий фосфиновые и фосфоновые группы в соотношении 1:1.5 (данные спектроскопии ЯМР ^{31}P). Так, в спектре ЯМР ^{31}P (DMSO-d_6) олигофуллерена **34б** наблюдается сигнал при 1.87 м.д. (д., $J_{\text{PH}} = 637$ Гц) и синглет при -0.36 м.д., в соотношении $\sim 1 : 1.5$, что соответствует кислотным группам фосфиновой и фосфоновой кислот. В спектре ЯМР ^1H присутствуют один дублет протона при атоме фосфора (6.69 м.д., $J_{\text{PH}} = 635$ Гц), мультиплет сигналов протонов, непосредственно связанных с фуллереновым каркасом в

области 7.04-7.10 м.д. и два сигнала протонов гидроксильных групп при 8.30 и 8.99 м.д. Данные РСЭДМА и элементного анализа соединения **34б** соответствует олигоаддукту ($m = 8$), в котором фосфоновых групп в 1.5 раза больше, чем фосфиновых и соответствует формуле $[H_3C_{60}]_2(PO_2H_2)_3(PO_3H_2)_5 \cdot 3H_2O$ (выход 18%).

Олигомер **34а** в виде твердого порошка также дает узкую ($\Delta H = 1.37$ Гс, $N = 3.8 \times 10^{18}$ сп/г) с $g = 2.0031$ несколько асимметричную линию ($A/B = 0.9$) (Рис. 8). При насыщении этот сигнал уширяется до 2.00 Гс и проявляется более широкий сигнал ($\Delta H = 5.6$ Гс и $g = 2.0032$). Первый может быть отнесен к катион-радикалу фуллерена, второй симметричный сигнал – к анион-радикалу олигомера [146]. Расщепления на атоме фосфора не наблюдается. Исходный фуллерен в спектре ЭПР дает один узкий ($\Delta H = 0.91$ Гс, $N = 1.1 \times 10^{18}$ сп/г) с $g = 2.0030$ Дайсоновой формы синглет ($A/B=1.2$). Такие сигналы в фуллерене обусловлены радикалами, образующимися при его окислении кислородом воздуха.

В отсутствие ДАК при прочих близких условиях (80°C, 3 ч, 1,2-ксилол), фосфорилирование фуллерена протекает с низкой эффективностью: выход олигофуллерена, содержащего группы фосфиновых кислот, не превышает 4%.

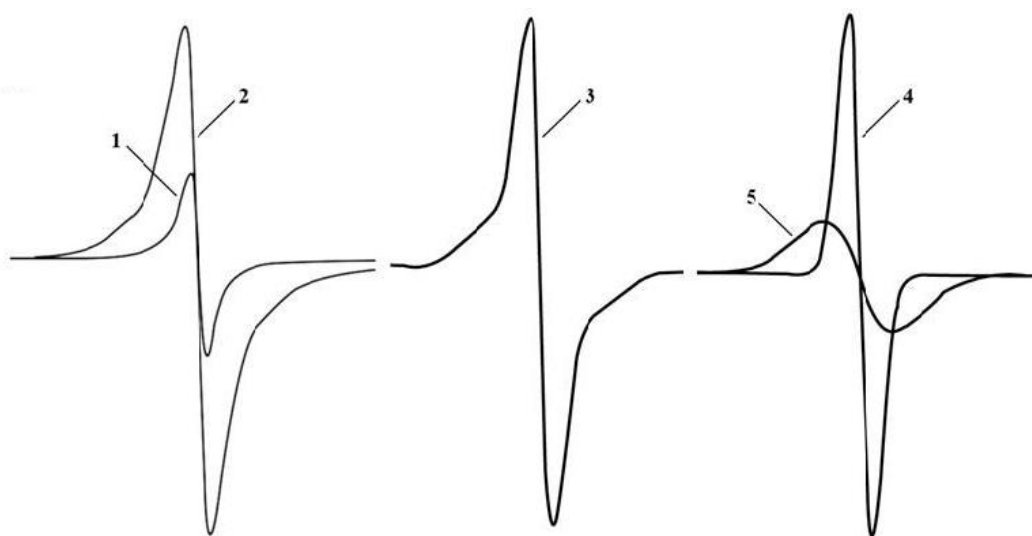


Рисунок 8 Экспериментальные спектры ЭПР, записанные при уровнях мощности МВИ 35 дБ (1) и 5 дБ (2)

Таким образом, на примере C_{60} показана принципиальная возможность прямого фосфинирования фуллеренов фосфином, генерируемым из красного фосфора и водного КОН и используемым далее без выделения и очистки. В результате в условиях радикального инициирования синтезированы функциональные олигофуллерены с фармакоформными фосфиновыми и фосфоновыми группами - перспективные прекурсоры лекарственных средств, а также интермедиаты для дизайна веществ и материалов специального назначения.

2.3.2. Реакция вторичных фосфинов с C_{60} в некаталитических условиях

Дальнейшее изучение реакции по фосфорилированию фуллерена позволило нам получить монозамещенные фосфорсодержащие фуллерены реакцией вторичных фосфинов с фуллереном C_{60} [147, 148]. Исходные вторичные фосфины были получены по реакции Трофимова-Гусаровой из элементного фосфора [23].

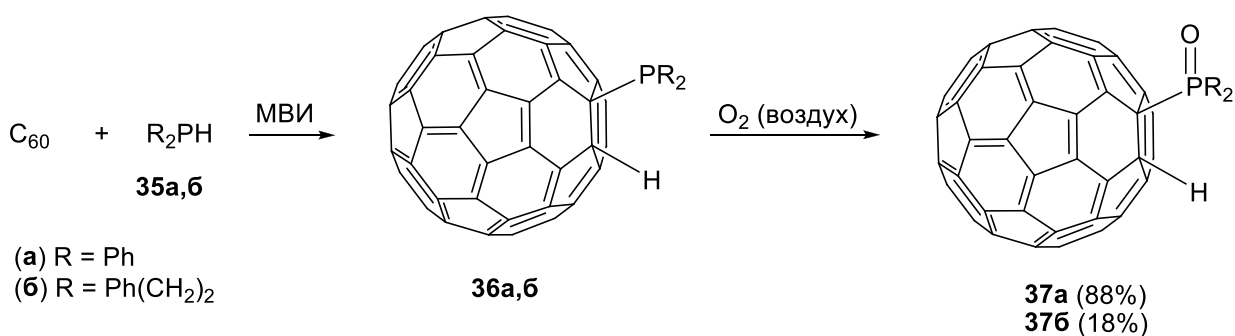
Наши эксперименты показали, что вторичные фосфины, а именно дифенилфосфин **35a** и бис(2-(фенилэтил)фосфин **35б**, реагируют с фуллереном C_{60} при микроволном облучении в течение 1-2 часов, в среде 1-хлорнафталина, 1-метилнафталина, 1-метоксинафталина или без растворителя с образованием третичных фосфинов **36a,б**, которые легко окисляются до соответствующих фосфиноксидов **37a,б** кислородом воздуха (Таблица 2). Реакции проводили в микроволновом Anton Paar реакторе при температуре 200-270°C в течение 1-2 ч.

Наиболее высокий выход дифенилфосфиноксид фуллерена **37a** (88%) получен реакцией фуллерена с дифенилфосфином **35a** при молярном соотношении 1:1.7, при микроволновом облучении и температуре 270°C в течение 1 часа в растворе 1-метоксинафталина (Таблица 2, опыт 1). Конверсия фуллерена 64%.

Без микроволнового облучения эффективность данной реакции значительно снижается (Таблица 2, опыт 2). Кроме того, при использовании таких растворителей как 1-хлорнафталин и 1-метилнафталин вместо 1-метоксинафталина при такой же температуре и ниже, выход продуктов реакции снижается (Таблица 2, опыт 3-6).

Использование бис(2-(фенилэтил)фосфина **35б** для фосфорилирования фуллерена в аналогичных условиях не увенчалось успехом (Таблица 2, опыт 7). Однако, дальнейшее исследование данной реакции позволило нам синтезировать третичный фосфиноксид **37б** с выходом 18%. Для этого фуллерен растворяли в избытке чистого фосфина **35б** (соотношение 1 : 64) без растворителя и облучали в микроволновой печи в течение 2 часов. При этом конверсия фуллерена достигала 100%, но выделить моноаддукт **37б** удалось лишь с выходом 18%, поскольку основными продуктами являлись, вероятно, полиаддукты (Таблица 2, опыт 8).

Схема 83



Полученные продукты исследованы методами ЯМР ¹H, ¹³C, ³¹P, УФ, ИК, MALDI-TOF масс-спектрометрией, которые показали типичное 6,6-присоединение в синтезированных соединениях. Спектральные характеристики фосфин оксида **37а** были идентичны спектрам, описанным ранее в литературе [139].

ЯМР ¹H спектр **37б** показывает мультиплетные сигналы, соответствующие этильным протонам (~ 2.75-3.57 м.д.), тогда как атом Н в

каркасе C_{60} проявляет себя как дублет при 7,44 м.д. ($J_{\text{PH}} = 23,9$ Гц), а для **37a** при 7,10 м.д. ($J = 25,7$ Гц). Такое присвоение было доказано 2D Н-Р НМВС спектром (для **37b**). Спектр ЯМР ^{13}C показывает в сильной области два сигнала, относящиеся к этинильным группам 28.73 м.д. ($J = 3.2$ Гц) и 29.59 м.д. ($J_{\text{CP}} = 61.4$ Гц) и два sp^3 сигнала в каркасе C_{60} (55.93 м.д. и 69.35 ($J_{\text{PC}} = 59.9$ Гц)). Слабое поле показывает 34 sp^2 сигнала каркаса фуллерена (135.38-152.04 м.д.) и три сигнала для фенильных колец (126.75, 128.21, 128.86 м.д.).

Таблица 2.

Опыт	R ₂ PH	Молярное соотношение C ₆₀ : 35	Растворитель, мл	Температура, °C	Время, ч	Конверсия C ₆₀ , %	Выход продукта без учета конверсии C ₆₀ , %	Выход продукта с учетом конверсии C ₆₀ , %
1	35a	1:1.7	1-MeONp, 2.5	270	1	64	37a (56)	88
2	35a	1:1.7	1-MeONp, 2.5	270 Без МВИ	1	14	37a (7)	50
3	35a	1:1.7	1-ClNp, 2.0	270	1	40	37a (27)	66
4	35a	1:1	1-ClNp, 2.5	260	1	25	37a (20)	80
5	35a	1:1	1-MeNp, 5.0	245	2	99	37a (17)	17
6	35a	1:1	1-MeNp, 5.0	200	2	10	37a (4)	42
7	35б	1:1.7	1-MeONp, 2.5	270	1	36	-	-
8	35б	1:64	-	270	2	100	37б (18)	18

ИК-спектроскопия **376** показывает сильное поглощение при 1170 см^{-1} , принадлежащее $\text{P}=\text{O}$ группе. Полосы при 527 , 579 , 1180 и 1428 см^{-1} относятся к пикам поглощения C_{60} каркаса. Полосы валентных колебаний ароматических колец присутствуют при 1377 , 1406 , 1454 и 1496 см^{-1} . Полосы валентных колебаний фрагментов CH , CH_2 наблюдаются при 2850 , 2921 и 2955 см^{-1} .

Масс-спектр MALDI-TOF моноаддукта **376** ($\text{C}_{76}\text{H}_{19}\text{OP}$) показывает пик при 979 , а также один для C_{60} при 720 , которые возникают из-за потери $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{OP}$. Кроме того, есть три пика выше 720 , то есть при 979 (моноаддукт), 1237 (диаддукт) и 1495 (триаддукт) (Рис. 9).

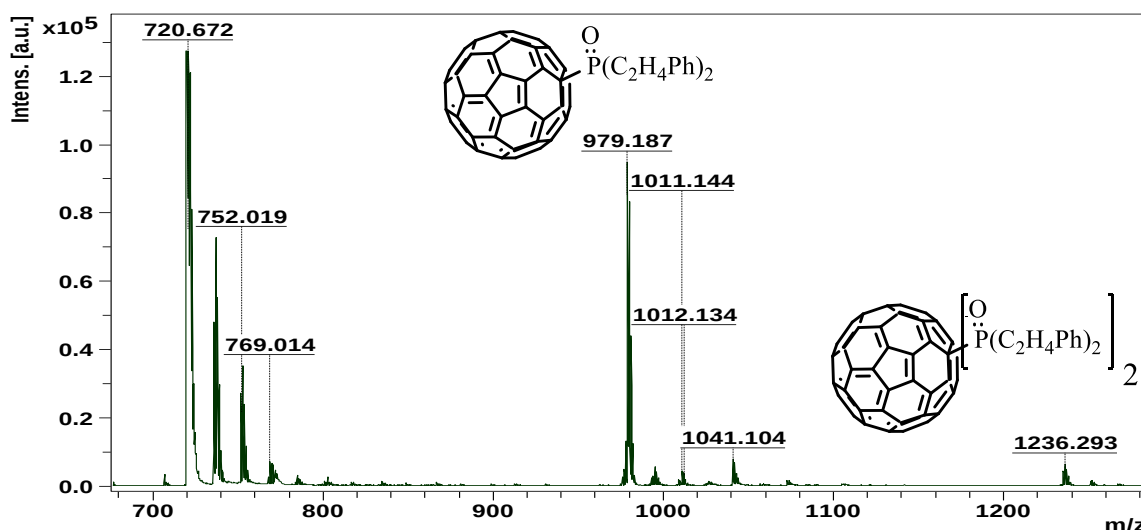
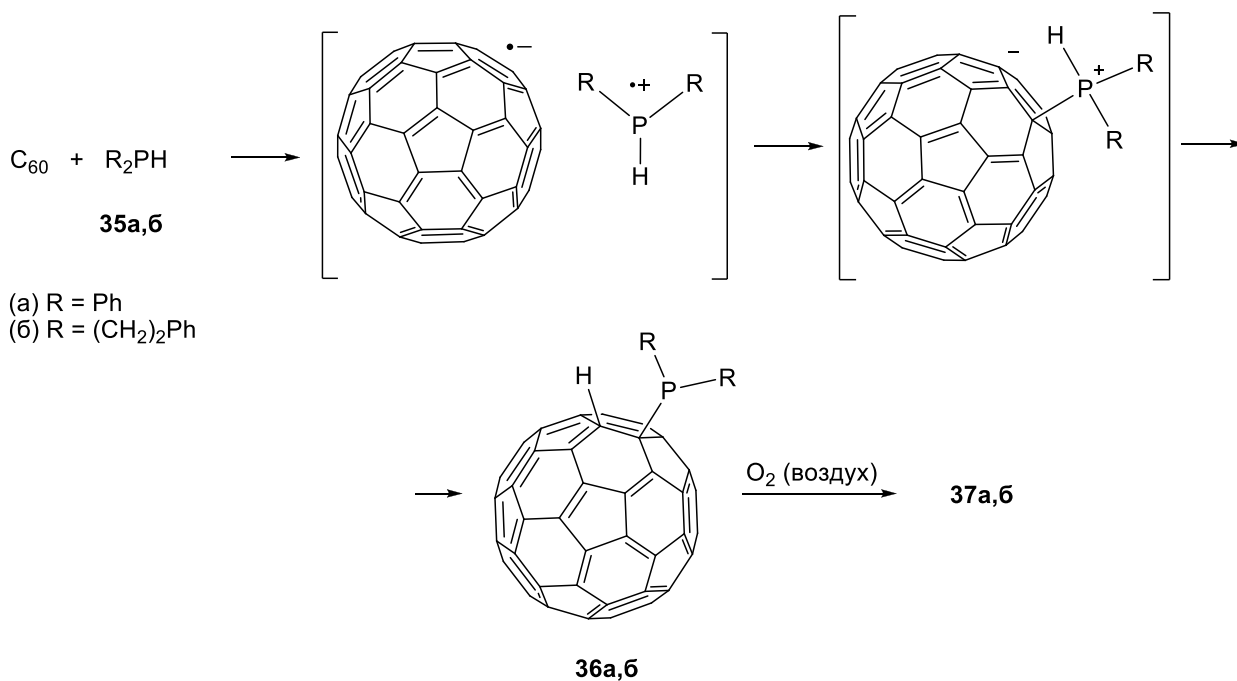


Рисунок 9. MALDI-TOF/TOF масс спектр моноаддукта **376**

Поглощение ультрафиолетового излучения типично для аддукта 1: 1 на 6,6-связи. Электронные спектры поглощения моноаддукта в с-гексане аналогичны спектру C_{60} . Таким образом, наблюдаются три сильные полосы поглощения при 211 , 257 и 329 нм . Однако они отличаются от слабых полос поглощения ультрафиолетовой и видимой области. Обнаружена новая полоса с плечом при 229 нм , в то время как две новые слабые полосы поглощения при 405 и 409 почти исчезли. Также присутствует пик поглощения C_{60} -моноаддукта при 430 нм .

Опираясь на литературные данные [140, 149], нами предложен следующий механизм реакции C_{60} с вторичными фосфинами **35a,б**. На первом этапе происходит одноэлектронный перенос от фосфина к молекуле фуллерена с образованием ион-радикальной пары. Затем происходит рекомбинация катион-радикала фосфина и анион-радикала фуллерена. Последующий перенос атома протона от фосфора к атому углерода фуллерена дает нейтральный продукт, который в последующем легко окисляется в присутствии воздуха до соответствующего фосфиноксида (Схема 84).

Схема 84



Таким образом, разработан некаталитический, удобный и атом-экономный метод синтеза диорганил($C_{60}H$)фосфинов **36a,б** (выделенные в виде соответствующих фосфиноксидов **37a,б**). Метод основан на моноприсоединении вторичных фосфинов к фуллерену C_{60} при микроволновом облучении. Синтезированные соединения являются перспективными строительными блоками для дизайна лекарственных средств и современных материалов.

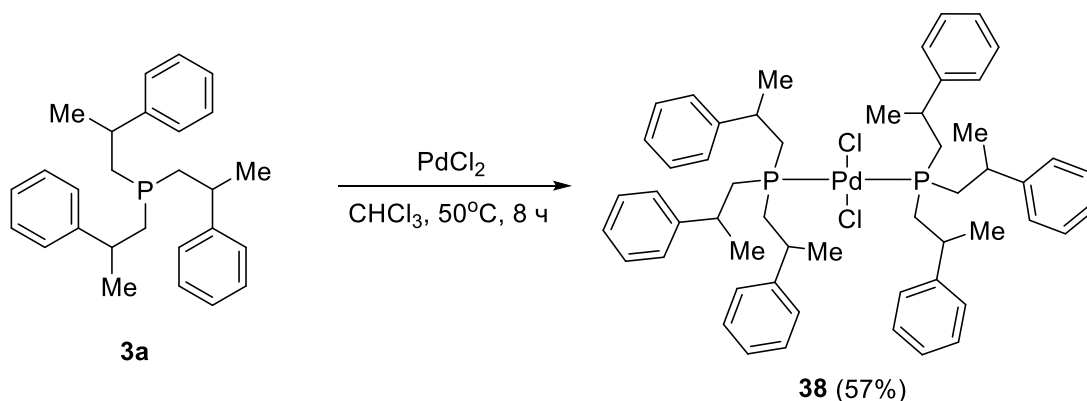
2.4. Свойства синтезированных соединений

На основе доступных теперь трис(2-фенилпропил)фосфина **3a** и три(1-нафтил)фосфина **26** синтезированы палладиевые комплексы, каталитическая активность которых исследована в реакции Соногаширы. Впервые синтезирован также Cu(I) комплекс с три(1-нафтил)фосфином **26**, обладающий люминесцентными свойствами.

2.4.1. Синтез палладиевого комплекса на основе трис(2-фенилпропил)фосфина и его каталитическая активность в реакции Соногаширы

Комплексообразование трис(2-фенилпропил)фосфина **3a** с хлористым палладием легко протекает в хлороформе при 50°C за 8 ч и приводит к соответствующему транс-комплексу **38** с выходом 57% (Схема 85) [79].

Схема 85



Комплекс **38** кристаллизуется в хиральную $Pca2_1$ пространственную группу. Его рентгеновская структура (Рис. 10) подтверждает *S*, *R*, *R*, *S* и *R* конфигурации для атомов C(2), C(11), C(29), C(38) и C(47), соответственно, тогда как отношение *R/S* для атома C(20) составляет 0.61(1) : 0.39(1) из-за разупорядочения 2-фенилпропильной группы (атомы C19-C27). Атом Pd координирован двумя анионами хлора и двумя атомами фосфора лиганда **38** в *транс*-конфигурации.

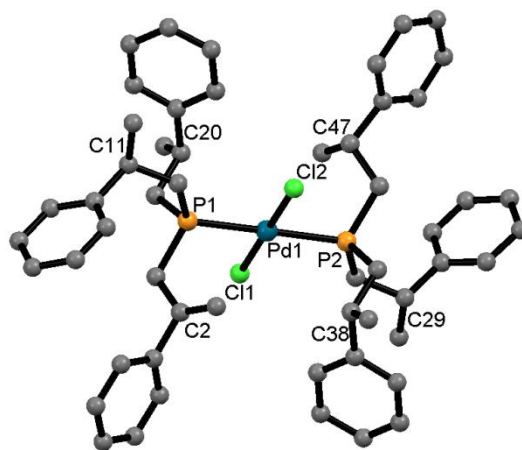


Рисунок 10. Молекулярная структура соединения **38**

Активность полученного комплекса изучена в реакции кросс-сочетания 4-нитроидбензола с различными ацетиленами: диметилэтинилкарбинолом **39а**, 4-нитрофенилацетиленом **39б** и 4-метоксифенилацетиленом **39в**. Параллельно были проведены опыты с использованием классического катализатора – аналогичного комплекса на основе трифенилфосфина $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$. Все реакции проводились с 3 мол.% источника Pd(II), 6 мол. % CuI в системе триэтиламин/бензол при 70-80°C.

Эксперименты показали, что препаративные выходы образующихся дизамещенных ацетиленов **40а-в** близки для обоих катализаторов (75-83%). Однако при использовании классического комплекса время реакции оказалось в несколько раз меньше. Выходы продуктов (согласно анализу ГХ / МС) достигают 85-98%. Кроме того, во всех случаях образуется до 3% 1,4-диинов. Также стоит отметить, что кросс-сочетание с 4-нитрофенилацетиленом, как ожидалось, протекает быстрее, чем с ацетиленами, содержащими амфотерный и электронодонорный заместители - диметилэтинилкарбинолом и 4-метоксифенилацетиленом (Схема 86).

Схема 86

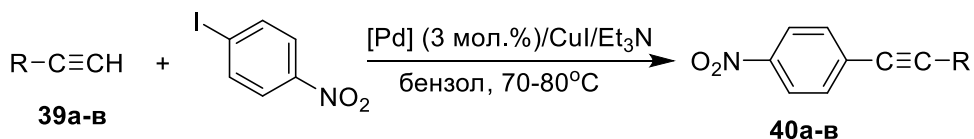


Таблица 3.

Алкин	[Pd]	Время реакции, ч	Выход 40а-в , %
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ (39а)	Комплекс 38	10-12	78
	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$	1	80
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$ (39б)	Комплекс 38	4	75
	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$	0.5	75
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OMe}$ (39в)	Комплекс 38	8	75
	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$	2	83

Таким образом, на примере арилирования терминальных ацетиленов показано, что оригинальный комплекс палладия проявляет хорошую каталитическую активность в реакциях кросс-сочетания, даже при низких загрузках катализатора (2 мол.% Pd) и относительно мягких условиях, однако он оказался менее эффективным по времени, чем классический катализатор. Благодаря тому что Pd(II) комплексы с объемными фосфинами часто повышают производительность реакций, иногда даже изменяя ее хемо-, регио- и стереонаправленность, синтезированный лиганд можно в дальнейшем использовать для управления различными каталитическими процессами в реакциях.

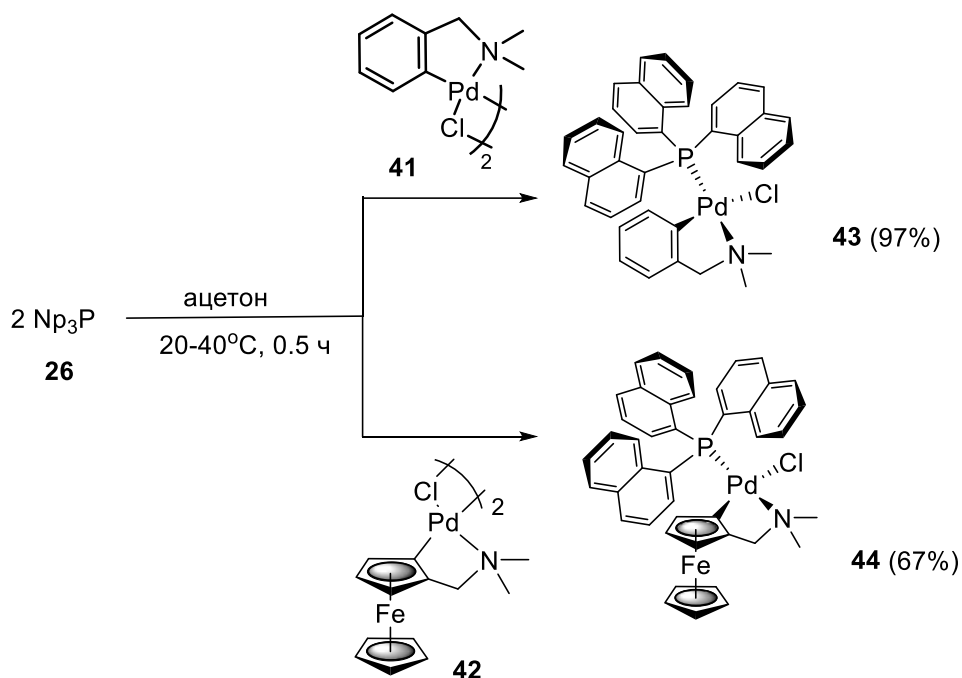
2.4.2. Синтез палладиевых комплексов на основе три(1-нафтил)фосфина и их каталитическая активность в реакции Соногаширы

Полученный три(1-нафтил)фосфин (Nr_3P) **26** был использован для синтеза первых представителей палладациклов с данным лигандом, каталитическая активность которых была исследована в реакции Соногаширы [150].

Установлено, что три(1-нафтил)фосфин **26** легко реагирует с димерными палладиевыми прекурсорами **41**, **42** в мольном соотношении 2:1

(ацетон, 20-40°C, 30 мин) образуя мооядерные палладоциклы **43** и **44** с выходами 97 и 67%, соответственно (Схема 87). Возможное трансциклопалладирование три(1-нафтил)фосфина с **41**, **42** не происходит в этих условиях.

Схема 87



Структура полученных соединений установлена методом РСА (Рис. 11, Рис. 12). Обе структуры состоят из дискретных молекул палладациклов, разделенных короткими С-Н ... π и С-Н ... Cl связями. Атома палладия имеет искаженную плоско-квадратную геометрию ($\tau'_4 = 0.106$ для **43** и 0.082 для **44**), образованную атомами Cl, P, N и C. Стоит отметить, что аналогичные соединения как **43** [151] и **44** [152], несущие Ph_3P (трифенилфосфин) лиганд вместо Np_3P , имеют близкие значения τ'_4 для атомов металла (0.082 и 0.126, соответственно). Лиганд Np_3P в **43** и **44** соединениях находится в *транс*-положении к атому N(1). Пятичленные $[(\kappa^2\text{-C,N})\text{Pd}]$ циклы в комплексах имеют огибающую структуру; отклонение атома N(1) от средней плоскости PdC_3 составляет 0,518 (для **43**) и 0,349 Å (для **44**). Атомы фосфора **43** и **44** имеют тетраэдрическую геометрию ($\tau'_4 = 0.902$ и 0.883, соответственно), при этом длины связей С-Р остаются стандартными. Интересно, что связи Pd-P, Pd-C и Pd-Cl в соединении **43** немного длиннее (примерно на 0.039, 0.026 и

0.0123 Å, соответственно), чем те, которые наблюдаются в подобных комплексах на основе Ph_3P , тогда как связи Pd-N почти одинаковы. В соединении **44** расстояния Pd-P, Pd-N, Pd-Cl и Pd-C удлинены примерно на 0.033, 0.024, 0.014 и 0.01 Å, соответственно, по сравнению с таковыми для Ph_3P аналога. Такое удлинение связей Pd-X, вероятно, связано со стерическим эффектом лиганда Np_3P . Ферроценовая часть в **44** имеет практически заслоненную форму со средним углом скручивания $8,6^\circ$. В целом все наблюдаемые длины и углы связей сравнимы с таковыми для литературных аналогов.

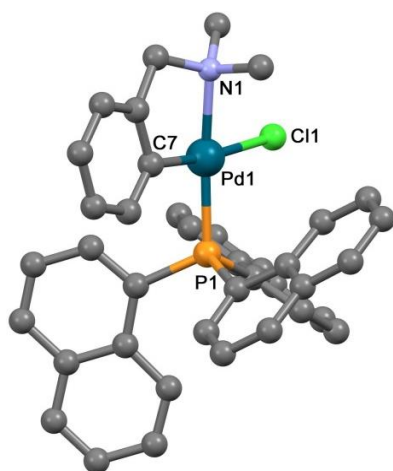


Рисунок 11. Молекулярная структура комплекса **43**

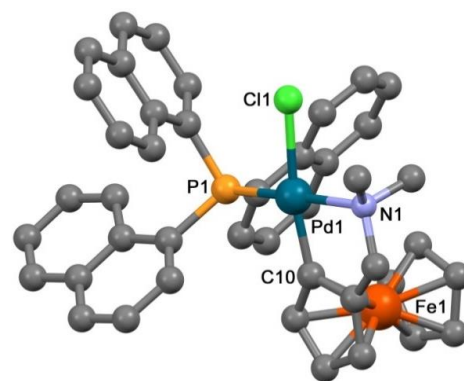


Рисунок 12. Молекулярная структура комплекса **44**

Каталитическая активность синтезированных палладациклических комплексов **43** и **44** изучена на примере кросс-сочетания 1-йод-4-нитробензола **45a** и 1-йод-4-метоксибензола **45b** с 1-этинил-4-нитробензолом **396** с в присутствии 2 мол.% источника Pd (II) и сокатализатора CuI (Et_3N , бензол, 75°C) (Схема 88). Для сравнения в аналогичных условиях были проведены опыты с использованием классического комплекса на основе трифенилфосфина $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$. Полученные результаты приведены в Таблице 4. Эксперименты показали, что палладациклы **43** и **44** демонстрируют одинаковую высокую реакционную способность в реакции 1-этинил-4-нитробензола **396** с электроноакцепторным йодареном **46a** (Таблица 4, опыт 1-2), тогда как реакция с классическим катализатором

завершается в два раза быстрее (Таблица 4, опыт 3). Однако выходы соответствующего диарилацетилена **47a,б** близки для всех трех случаев (92-95%). При сочетании 1-этинил-4-нитробензола **39б** с электронодонорным йодареном **46б** (1-йод-4-метоксибензолом) время реакции увеличивается в два раза для всех трех катализаторов (Таблица 4, опыт 4-6). Кроме того, в этих случаях в реакционной смеси наблюдаются непрореагировавшие йодарен **46a,б** (до 31%) и 1,4-диин **48** (до 15%). Выходы продуктов кросс-сочетания **47a,б** составляют 51-61%.

Схема 88

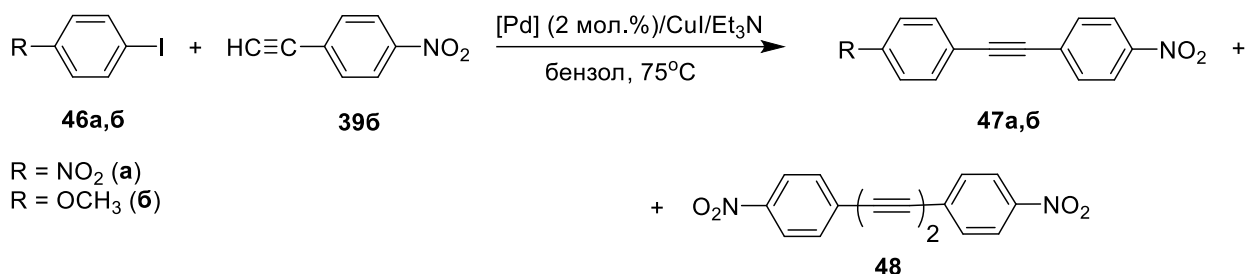


Таблица 4.

Опыт	1-Йодарен	[Pd]	Время реакции, ч	Состав реакционной смеси по данным ГХ-МС (%)		
				46a,б	47a,б	48
1	46a	Комплекс 43	5	-	95	4
2	46a	Комплекс 44	5	-	92	5
3	46a	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	2.5	-	95	1.6
4	46б	Комплекс 43	11	31	51	15

5	466	Комплекс 44	11	30	60	7
6	466	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$	5	2	93	1

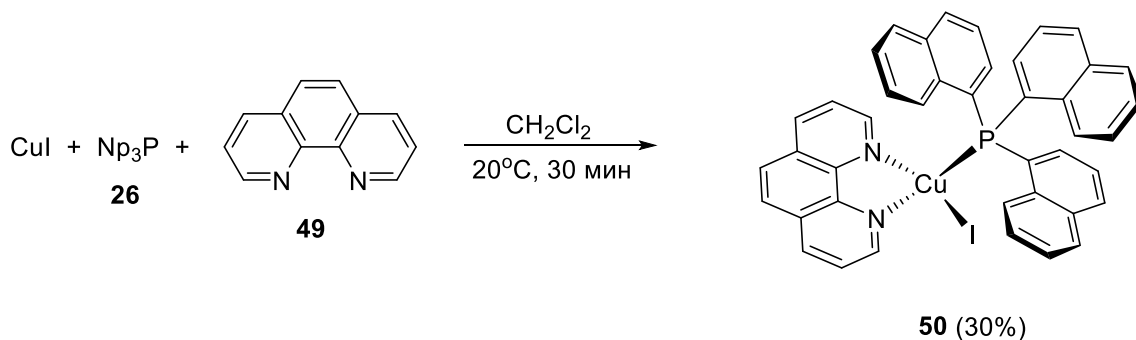
Таким образом, полученные палладоциклы проявили хорошую каталитическую активность в реакции Соногаширы в относительно мягких условиях, однако, они оказались менее эффективными по времени реакции, по сравнению с классическим комплексом.

2.4.3. Медный комплекс с три(1-нафтил)фосфином

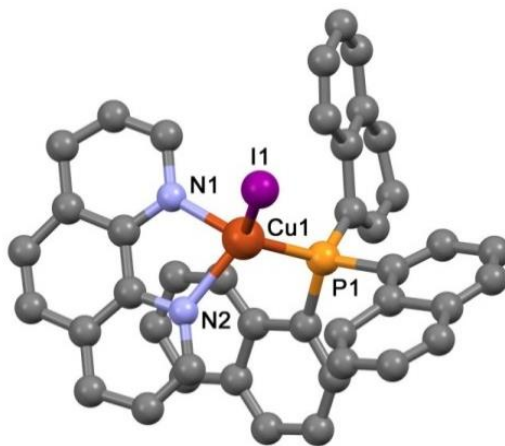
В настоящее время комплексы меди Cu(I) с триарилфосфинами привлекают значительное внимание благодаря их применению в катализе, материаловедении и координационной химии. Особый интерес представляют комплексы фенантролина Cu(I) с со-лигандами фосфина. Например, комплексы типа $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{R}_3\text{P})\text{Hal}]$ являются эффективными катализаторами для реакций с образованием C-C и C-X связей [153, 154], а также обладают люминесцентными свойствами [154, 155], антибактериальной и противоопухолевой активностями [156]. Между тем комплексы Cu(I) с три(1-нафтил)фосфином пока неизвестны, однако они могут быть перспективными катализаторами и излучателями для люминесцентных материалов.

Первый комплекс Cu(I) с три(1-нафтил)фосфином **26**, а именно $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{Nr}_3\text{P})\text{I}]$ **50**, был получен реакцией CuI с третичным фосфином **26** и 1,10-фенантролином **49** (эквимольное соотношение) в хлороформе в течение 30 мин (Схема 89) [150]. Продукт $50 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ выделен с выходом 30% (неоптимизирован). Вещество представляет собой кристаллы, устойчивые на воздухе и растворимые в органических растворителях.

Схема 89



Структура полученного соединения установлена методом РСА (Рис. 13). Атом Cu(I) является четырехкоординированным с $\tau'_4 = 0,839$ (значением τ'_4 для $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{Ph}_3\text{P})\text{I}]$, составляет 0,778 [157]). Таким образом, геометрию металла можно описать как искаженный тетраэдр. Атом фосфора в $50 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ также искажает тетраэдрическую среду ($\tau'_4 = 0,846$). N(1)-Cu(1)-N(1) угол сщепления $[79,31(13)^\circ]$ почти такой же, как в $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{Ph}_3\text{P})\text{I}]$ ($79,94^\circ$). Все оставшиеся длины связей и углы сщепления вокруг атомов Cu и P соединения **50** сравнимы с углами подобных комплексов [157].

Рисунок 13. Молекулярная структура соединения **50**

Спектр поглощения **50** в ацетонитриле (Рис. 14) показывает интенсивную полосу при 254 нм, связанную с внутрелигандными переходами $\pi \rightarrow \pi^*$. Две широкие полосы с λ_{max} около 305 и 400 нм значительно слабее и могут быть связаны с переходами MLCT (перенос заряда металл-лиганд), типичными для комплексов Cu(I). В общем, УФ

спектр **50** согласуется со спектрами соответствующих комплексов [154, 158]. Фотолюминесцентные свойства твердого тела **50** были изучены при комнатной температуре. Спектры возбуждения и излучения представлены на рис. 14. Максимум возбуждения составляет около 480 нм. Вещество демонстрирует красную фотолюминесценцию с широким излучением с максимумом около 650 нм.

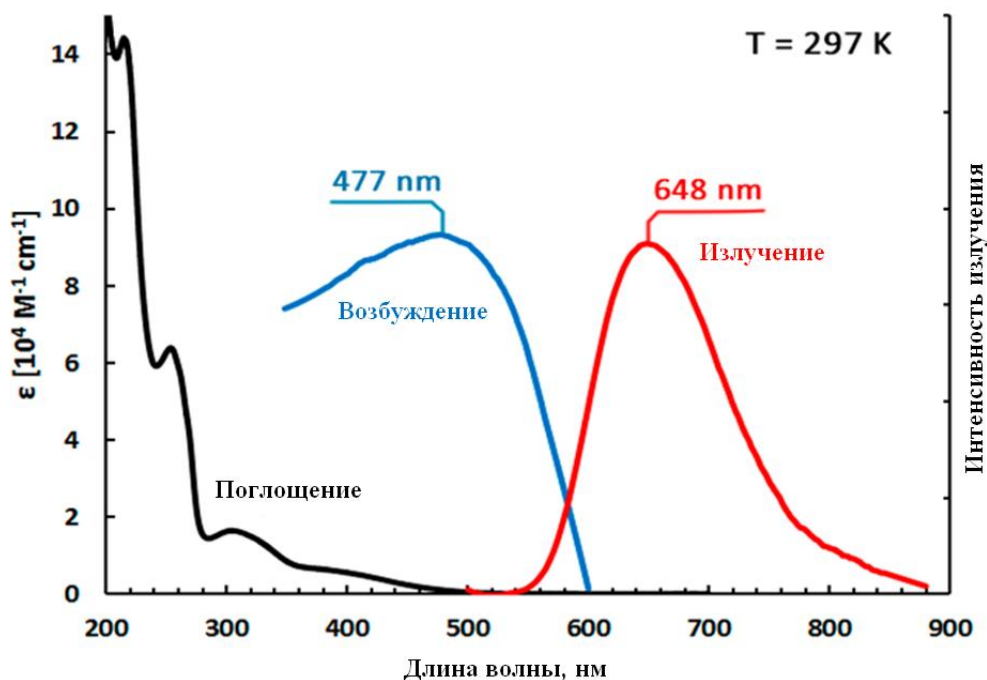


Рисунок 14. Спектр поглощения **50** в ацетонитриле

Таким образом, синтезирован и структурно охарактеризован первый Cu(I) три(1-нафтил)фосфиновый комплекс **50**, который в твердом состоянии проявил люминесценцию в красной области с максимумом излучения при 650 нм.

ГЛАВА 3. МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДРОБНОСТИ

(экспериментальная часть)

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{31}P и 2D NOESY записаны на спектрометрах Bruker DPX-400 и Bruker AV-400 (400.13, 100.62, 79,5 и 161.98 МГц, соответственно), внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан (^1H и ^{13}C), внешние стандарты – 85%-ная H_3PO_4 (^{31}P). ИК-спектры зарегистрированы на спектрометре Bruker Vertex-70. Температуры плавления измерены на приборе Kofler.

Рентгеноструктурные исследования проведены на дифрактометрах Bruker Карра Apex II CCD и Bruker D8 Venture. Построения молекулярных структур проводили с использованием программных пакетов SHELXS-97 [159] и SHELXL-97 [160].

Микроволновое облучение проводили с использованием модифицированной бытовой печи Samsung M181DNR (максимальная мощность 850 Вт), снабженную колбой с обратным холодильником и микроволнового реактора Anton Paar Monowave 300 (частота магнетрона 2455 МГц, мощность до 850 Вт) в толстостенных стеклянных пробирках, запечатанных тефлоновой перегородкой.

Хромато-масс-спектры записаны на приборе Agilent Technologies 6890N/5975C, колонка HP-5MS (0.25 мм×30 м ×0.25 мкм), газ-носитель – гелий, ионизация электронным ударом 70 эВ.

Элементный анализ выполнен на анализаторе Flash EA 1112 Series.

Спектры ЭПР регистрировали на импульсном радиоспектрометре ELEXSYS E-580 Bruker в кварцевых ампулах диаметром 4 мм. Симуляция спектров осуществлялась по программе WINEPR SimFonia 1.25 Program (Bruker Inc. 1996).

Спектры УФ измеряли на спектрометре Perkin-Elmer Lambda 35 при комнатной температуре (циклогексан, $d = 1,0$ см).

Красный фосфор был использован коммерческий (фирма KSAN“SIA”, Китай). Фуллерен (99.5%) приобретен в ООО «ИБТ», Санкт-Петербург. α -

Метилстиролы **1a,б**, 4-дифенил-4-метил-1-пентен **8**, транс,транс-1,4-дифенилбутадиен-1,3 **12**, винилтриметилсилан **18**, 1-бромнафталин **24** использовали товарные (Aldrich, Alfa Aesar). Элементную серу (S_8) использовали марки ОСЧ. ДМСО использовали товарный (содержание воды 1.5%). Для некоторых экспериментов ДМСО предварительно высушивали над Al_2O_3 (2-3 дня), перегоняли над КОН в вакууме и хранили над молекулярными ситами (4 Å) в атмосфере N_2 . $tBuOK$ (Aldrich), $tBuONa$, $KOH \cdot 0.5H_2O$ использовали товарные без предварительной очистки. Воду во всех экспериментах использовали дистиллированную.

Все опыты по фосфорилированию/фосфинированию электрофилов красным фосфором/фосфином (или вторичными фосфинами) проводились в атмосфере аргона. Фосфин в виде фосфино-водородной смеси получали по методике [71]. Неиспользованный газ (PH_3) на выходе пропускали через 20% ДМСО/водн. $CuSO_4$ (или водный $Cu(OAc)_2$) раствор.

3.1. Фосфорилирование α -метилстиролов системой

$P_{кр.}/KOH/DMCO$

Общая методика для приготовления вторичных фосфинов **2a,б**.

Смесь алкена **1a** или **1б** (40 ммоль), красного фосфора (3.1 г, 100 ммоль), гидрохинона (0.11 г), $KOH \cdot 0.5H_2O$ (7.0 г, 107 ммоль) и ДМСО (30 мл) подвергали микроволновому облучению в течение 15 мин. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, разбавляли водой (30 мл), фильтровали от непрореагировавшего фосфора и анализировали. Согласно спектру ЯМР ^{31}P смесь содержит в основном вторичный фосфин **2a,б**, следовые количества калиевой соли фосфиновой кислоты **5a,б** и гипофосфита калия, KH_2PO_2 (т, $\delta_P = -3,1$ м.д., $^1J_{PH} = 467$ Гц). Смесь экстрагировали $CHCl_3$ (3 $\times$ 30 мл), экстракт промывали водой (2 $\times$ 30 мл) и сушили над K_2CO_3 . Растворитель удаляли, а остаток перегоняли в вакууме, с получением **1a** (2,92 г, 54%) или **1б** (3,12 г, 46%).

Общая методика для приготовления третичных фосфинов 3a,б.

Смесь алкена **1a** или **1б** (60 ммоль), красного фосфора (3.1 г, 100 ммоль), гидрохинона (0.11 г), $\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (7.0 г, 107 ммоль) и ДМСО (30 мл) подвергали микроволновому облучению в течение 30 мин. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, разбавляли водой (30 мл), фильтровали от непрореагировавшего фосфора и анализировали. Согласно спектру ЯМР ^{31}P смесь содержит в основном третичный фосфин **3a,б**, следовые количества калиевой соли фосфиновой кислоты **5a,б** и гипофосфита калия. Смесь экстрагировали CHCl_3 (3 × 30 мл), экстракт промывали водой (2 × 30 мл) и сушили над K_2CO_3 . Растворитель удаляли, а остаток перегоняли в вакууме, с получением **96** (5.98 г, 77%) или **98** (6.79 г, 69%).

Общая методика для приготовления третичных фосфиноксидов 4a,б.

Смесь алкена **1a** или **1б** (60 ммоль), красного фосфора (3.1 г, 100 ммоль), гидрохинона (0.10 г), $\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (7.0 г, 107 ммоль) и ДМСО (30 мл) перемешивали при 130°C в течение 3 ч. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, разбавляли водой (50 мл) и анализировали. Спектр ЯМР ^{31}P показывает наличие третичного фосфина **3a,б** и его оксида **4a,б** в молярном соотношении 1: 1, а также следовые количества калиевой соли фосфиновой кислоты **5a,б** и гипофосфита калия. Непрореагировавший фосфор отфильтровывали, а фильтрат экстрагировали CHCl_3 (3 × 30 мл). Хлороформный экстракт промывали водой (2 × 30 мл) и удаляли растворитель. Остаток повторно растворяли в ацетоне (15 мл) и к полученному раствору добавляли водный пероксид водорода (3 мл, 30%). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 5 мин, затем разбавляли водой (30 мл) и экстрагировали хлороформом (2 × 20 мл). После удаления растворителя остаток сушили в вакууме, получили фосфиноксид **4a** (6,31 г, 78%) или **4б** (7,31 г, 72%).

Водный слой реакционной смеси подкисляли водным раствором HCl и экстрагировали хлороформом (3 × 30 мл). Экстракт промывали водой (2 × 20 мл) и сушили над Na_2SO_4 . Растворитель удаляли и остаток сушили в вакууме, получая **5a** (1,66 г, 15%) или **5б** (1,31 г, 10%).

Монокристаллы SSR-**4a** получали путем медленного выпаривания раствора *i*-PrOH **4a** в открытом сосуде (комнатная температура, несколько дней).

Общая методика для приготовления фосфиновых кислот **5a,б.**

Смесь алкена **1a** или **1б** (40 ммоль), красного фосфора (3.1 г, 100 ммоль), гидрохинона (0.07 г), KOH·0.5H₂O (7.0 г, 107 ммоль), ДМСО (30 мл) и воды (1 мл, 55 ммоль) перемешивали при 110°C в течение 2 ч. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, разбавляли водой (40 мл) и анализировали. Спектр ЯМР ³¹P показывает наличие калиевой соли фосфиновой кислоты **5a,б** (основной продукт), вторичного фосфина **2a,б**, третичного фосфина **3a,б**, фосфиноксида **4a,б** и гипофосфита калия. Непрореагировавший фосфор отфильтровывали, а фильтрат экстрагировали CHCl₃ (3 × 30 мл) для удаления **2a,б**, **3a,б**, и **4a,б**. Водный слой реакционной смеси подкисляли водным раствором HCl и экстрагировали CHCl₃ (3 × 20 мл). Хлороформный экстракт промывали водой (2 × 20 мл) и сушили над Na₂SO₄. Растворитель удаляли и остаток сушили в вакууме, получили **5a** (3,16 г, 43%) или **5б** (3,15 г, 36%).

Бис(2-фенилпропил)фосфин (2a). Бесцветное масло, т.пл. 180°C (1 мм рт. ст.). ИК (пленка), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3084, 3061, 3028, 3002, 2963, 2928, 2873, 1603, 1584, 1494, 1453, 1402, 1378, 1357, 1285, 1180, 764, 700. ЯМР ¹H (CDCl₃): δ , м.д. = 1.27 (д, 6H, ³J_{HH} = 6.6 Гц, Me), 1.51-1.95 (м, 4H, CH₂P), 2.76-2.83 (м, 2H, CHPh), 6.21 и 7.56 (с, 1H, PH), 7.13-7.25 (м, 10H, Ph). ЯМР ¹³C (CDCl₃): δ , м.д. = 23.20 (д, ³J_{PC} = 7.3 Гц, Me), 29.30, 30.11 и 30.26 (д, ¹J_{PC} = 10.3, ¹J_{PC} = 12.0 и ¹J_{PC} = 11.4 Гц, CH₂P), 39.00 (д, ²J_{PC} = 10.3 Гц, CHPh), 126.20 (п-С в Ph), 126.78, 128.42 (о,м-С в Ph), 147.28 (д, ³J_{PC} = 4.5 Гц, *i*-С в Ph). ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ , м.д. = -81.0, -81.7 и -82.4 (д, ¹J_{PH} = 203.4, ¹J_{PH} = 204.4 и ¹J_{PH} = 201.5 Гц, соответственно). Вычислено для C₁₈H₂₃P, %: C, 79.97; H, 8.58; P, 11.46. Найдено, %: C, 79.80; H, 8.44; P, 11.32.

Бис[2-(4-хлорфенил)пропил]фосфин (2б). Бесцветное масло, т.пл. 235-238°C (3 мм рт. ст.). ЯМР ¹H (CDCl₃): δ , м.д. = 1.23-1.25 (м, 6H, Me), 1.48-1.90 (м, 4H, CH₂P), 2.73-2.79 (м, 2H, CHAr), 7.05-7.23 (м, 8 H, Ar). ЯМР ¹³C (CDCl₃): δ , м.д. = 23.26 (Me), 29.71, 29.91 и 30.07 (д, ¹J_{PC} = 12.8, ¹J_{PC} = 11.8 и ¹J_{PC} = 10.2 Гц, CH₂P), 38.5 (д, ²J_{PC} = 10.8 Гц, CHAr), 128.1 и 128.5 (C^{2,3,5,6} в Ar), 131.8 (C⁴ в Ar), 145.5 (д,

$^3J_{PC} = 4.9$ Гц, C^1 в Ar). ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): δ , м.д. = -81.97, -82.45 и -82.78 (д, $^1J_{PH} = 203.7$, $^1J_{PH} = 203.7$ и $^1J_{PH} = 203.0$ Гц, соответственно). Вычислено для $C_{18}H_{21}Cl_2P$, %: C, 63.73; H, 6.24; P, 9.13. Найдено, %: C, 63.65; H, 6.28; P, 9.30.

Трис(2-фенилпропил)фосфин (3а). Бесцветное масло, т.пл. 240°C (1 мм рт. ст). ЯМР 1H ($CDCl_3$): δ , м.д. = 1.18, 1.22 и 1.28 (д, 9 H, $^3J_{HH} = 7.0$ Гц, Me), 1.34-1.63 (м, 6H, CH_2P), 2.71-2.79 (м, 3H, $CHPh$), 7.04-7.27 (м, 15H, Ph). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): δ , м.д. = 23.20, 23.23 и 23.29 (д, $^3J_{PC} = 8.5$, $^3J_{P,C} = 9.3$ Гц и $^3J_{P,C} = 8.5$ Гц, Me), 37.87, 37.98, 38.0 и 38.01 (д, $^1J_{PC} = 14.4$, $^1J_{PC} = 15.6$ и $^1J_{PC} = 15.1$ Гц, CH_2P), 38.96, 39.03, 39.12 и 39.22 (д, $^2J_{PC} = 7.2$, $^2J_{PC} = 8.1$, $^2J_{PC} = 9.8$ и $^2J_{PC} = 8.5$ Гц, $CHPh$), 126.0 (p-C в Ph), 126.7 (o-C в Ph), 128.3 (m-C в Ph), 147.8 (д, $^3J_{PC} = 5.6$ Гц, i-C в Ph). ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): δ , м.д. = -35.95 и -34.42. Вычислено для $C_{27}H_{33}P$, %: C, 83.47; H, 8.56; P, 7.97. Найдено, %: C, 83.28; H, 8.44; P, 7.69.

Трис[2-(4-хлорфенил)пропил]фосфин (3б). Масло светло-желтого цвета. ЯМР 1H ($CDCl_3$): δ , м.д. = 1.15, 1.21, 1.22 и 1.27 (д, 9H, $^3J_{HH} = 7.0$ Гц, Me), 1.35-1.95 (м, 6H, CH_2P), 2.57, 2.59, 2.67 и 2.76 (м, 3H, CH в Ar), 6.94-7.27 (м, 12H, Ar). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): δ , м.д. = 23.3, 23.4, 23.4 и 23.5 (д, $^3J_{PC} = 6.9$, 7.1, 7.1 и 7.5 Гц, Me), 37.62, 37.64, 37.66 и 37.69 (д, $^1J_{PC} = 16.0$, 16.6 Гц, CH_2P), 38.6, 39.06, 39.08 и 39.1 (д, $^2J_{PC} = 4.1$, 6.0, 6.0 и 9.0 Гц, CH), 128.22, 128.25, 128.28 и 128.33 ($C^{2,6}$ в Ar), 128.58, 128.59, 128.59 и 128.61 ($C^{3,5}$ в Ar), 132.31, 132.45, 132.50 и 132.50 (C^4 в Ar), 146.02, 146.06, 146.07 и 146.13 (д, $^3J_{PC} = 5.8$, 5.1, 5.1 и 5.7 Гц, C^1 в Ar). ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): δ , м.д. = -37.55 и -38.34. Вычислено для $C_{27}H_{30}Cl_3P$, %: C, 65.93; H, 6.15; P, 6.30. Найдено, %: C, 65.79; H, 6.24; P, 6.15.

Трис(2-фенилпропил)фосфиноксид (4а). Бесцветные кристаллы, т.пл. 81-82°C (*i*-PrOH). ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 3104, 3083, 3060, 3028, 3002, 2957, 2927, 2870, 1603, 1583, 1494, 1453, 1408, 1398, 1154, 1138, 766, 699, 600. ЯМР 1H ($CDCl_3$): δ , м.д. = 1.15, 1.16, 1.21 и 1.23 (д, 9H, $^3J_{HH} = 6.7$, 6.4, 7.3 и 7.8 Гц, Me), 1.37, 1.54 и 1.49, 1.62 и 1.78 (дд, 6H, $^2J_{HH} = 14.9$, $^3J_{HH} = 8.3$, $^3J_{PH} = 11.0$ Гц, CH_2P), 2.84-3.11 (м, 3H, $CHPh$), 7.06-7.27 (м, 15H, Ph). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): δ , м.д. = 24.4 и 24.6 (д, $^3J_{PC} = 9.7$ и 10.9 Гц, Me), 33.9, 34.0 и 34.4 (д, $^2J_{PC} = 3.7$, 2.2 и 2.9 Гц, CH), 36.5, 38.3 и 38.8 (д, $^1J_{PC} = 62.5$, 60.2 и 62.5 Гц, CH_2P), 126.3, 126.5 и 126.5 (p-C в Ph), 126.7, 126.81 и

126.84 (о-С в Ph), 128.4, 128.5 и 128.6 (м-С в Ph), 146.7, 146.5, 146.6 и 146.8 (д, $^3J_{PC}$ = 8.1, 7.6, 7.8 и 7.0 Гц, *i*-С в Ph). ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): δ , м.д. = 44.72 и 45.82. Вычислено для $C_{27}H_{33}OP$, %: С, 80.17; Н, 8.22; Р, 7.66. Найдено, %: С, 80.31; Н, 8.14; Р, 7.47.

Трис[2-(4-хлорфенил)пропил]фосфиноксид (4б). Бесцветные кристаллы, т.пл. 97-99°C (гексан). ИК (пленка), ν/cm^{-1} : 3083, 3058, 3025, 2964, 2927, 2876, 1651, 1596, 1575, 1494, 1454, 1412, 1376, 1340, 1296, 1276, 1182, 1167, 1094, 1032, 1013, 957, 944, 916, 907, 861, 850, 828, 752, 720, 655, 634, 620, 546, 535, 500, 472. ЯМР 1H ($CDCl_3$): δ , м.д. = 1.14, 1.19, 1.22 и 1.29 (д, 9H, $^3J_{HH}$ = 6.9 и 7.0 Гц, Me), 1.32-1.40, 1.43-1.55, 1.57-1.63 и 1.63-1.71 (м, 6H, CH_2P), 2.91-2.95 и 3.04-3.13 (м, 3H, $CHAr$), 7.98-7.26 (м, 12H, C_6H_4). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): δ , м.д. = 24.0, 24.2, 24.3 и 24.4 (д, $^3J_{PC}$ = 8.2, 9.5, 8.2 и 8.5 Гц, Me), 33.5, 33.6, 33.7 и 34.8 (д, $^2J_{PC}$ = 3.6, 3.7, 3.2 и 3.2 Гц, CH), 37.2, 38.0, 38.5 и 39.3 (д, $^1J_{PC}$ = 62.0, 63.0, 62.1 и 62.7 Гц, CH_2P), 128.1, 128.2, 128.26 и 128.30 ($C^{2,6}$ в Ar), 128.78, 126.82 и 128.83 ($C^{3,5}$ в Ar), 132.30, 132.31 и 132.36 (C^4 в Ar), 144.7, 144.8, 145.0 и 145.0 (д, $^3J_{PC}$ = 6.1, 6.5, 6.5 и 7.1 Гц, C^1 в Ar). ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): δ , м.д. = 44.87 и 44.42. Вычислено для $C_{27}H_{30}Cl_3OP$, %: С, 63.85; Н, 5.95; Р, 6.10. Найдено, %: С, 63.77; Н, 6.07; Р, 5.64.

2-Фенилпропилфосфиновая кислота (5а). Бесцветное масло. ИК (пленка), ν/cm^{-1} : 3084, 3061, 3028, 3002, 2963, 2928, 2873, 1603, 1584, 1494, 1453, 1402, 1378, 1357, 1285, 1180, 764, 700. ЯМР 1H ($CDCl_3$): δ , м.д. = 1.36 (д, 3H, $^3J_{HH}$ = 8.3 Гц, Me), 1.97 (м, 2H, CH_2P), 3.19 (м, 1H, CH), 6.84 (д, 1H, $^1J_{PH}$ = 531 Гц, PH), 7.20-7.27 (м, 5H, Ph), 11.58 (с, 1H, OH). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): δ , м.д. = 23.7 (д, $^3J_{PC}$ = 8.2 Гц, Me), 34.0 ($CHPh$), 38.4 (д, $^1J_{PC}$ = 92.4 Гц, CH_2P), 126.7 (р-С в Ph), 128.68 (о,м-С в Ph), 146.0 (д, $^3J_{PC}$ = 10.0 Гц, *i*-С в Ph). ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): δ , м.д. = 32.06 ($^1J_{PH}$ = 531 Гц). Вычислено для $C_9H_{13}O_2P$, %: С, 58.69; Н, 7.11; Р, 16.82. Найдено, %: С, 58.53; Н, 7.24; Р, 16.69.

2-(4-хлорфенил)пропилфосфиновая кислота (5б). Бесцветное масло. ЯМР 1H ($CDCl_3$): δ , м.д. = 1.37 (д, 3H, $^3J_{HH}$ = 6.4 Гц, Me), 2.00-2.07 (м, 2H, CH_2P), 3.16-3.28 (м, 1H, CH), 6.87 (с, 1H, $^1J_{PH}$ = 540 Гц, PH), 7.16 и 7.28 (д, 4H, $^3J_{HH}$ = 8.5 Гц, Ar), 11.81 (с, 1H, OH). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): δ , м.д. = 23.4 (д, $^3J_{PC}$ = 10.1 Гц, Me), 33.3

(CHAr), 37.5 (д, $^1J_{PC} = 93.8$ Гц, CH₂P), 128.0 и 128.7 (C^{2,3,5,6} в Ar), 132.3 (C⁴ в Ar), 143.8 (д, $^3J_{PC} = 10.0$ Гц, C¹ в Ar). ЯМР ^{31}P (CDCl₃): δ , м.д. = 34.24 (д, $^1J_{PH} = 540$ Гц). Вычислено для C₉H₁₂ClO₂P, %: C, 49.45; H, 5.53; P, 14.17. Найдено, %: C, 49.29; H, 5.65; P, 14.01.

Общая методика для приготовления фосфинхалькогенидов ба-в.

К раствору фосфина **3а** или **3б** (1.0 ммоль) в толуоле (15 мл) добавляли порошкообразную серу (32 мг, 1.0 ммоль) или селен (72 мг, 1.0 ммоль). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток промывали гексаном (10 мл) и сушили в вакууме. Получили фосфинхалькогениды **6а** (380 мг, 90%), **6б** (430 мг, 92%) или **6в** (525 мг, 92%).

Трис(2-фенилпропил)фосфинсульфид (6а). Желтоватое масло. ИК (пленка), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3151, 3103, 3083, 3061, 3027, 3002, 2961, 2928, 2871, 1602, 1583, 1493, 1453, 1404, 1374, 1357, 1285, 1245, 1196, 1155, 1079, 1051, 1029, 1008, 916, 853, 765, 700, 602, 563, 542. ЯМР 1H (CDCl₃): δ , м.д. = 1.02, 1.06, 1.08 и 1.18 (д, 9H, $^3J_{HH} = 6.9, 7.0, 6.9$ и 7.1 Гц, Me), 1.53-1.84 (м, 6H, CH₂P), 2.80-3.35 (м, 3H, CHPh), 7.03-7.28 (м, 15H, Ph). ЯМР ^{13}C (CDCl₃): δ , м.д. = 24.68, 24.70, 24.82 и 24.86 (д, $^3J_{PC} = 11.9, 11.5, 11.3$ и 12.6 Гц, Me), 34.35, 34.51, 34.67 и 35.46 (д, $^2J_{PC} = 3.2, 3.1, 3.2$ и 3.6 Гц, CHPh), 37.8, 39.4, 40.6 и 41.3 (д, $^1J_{PC} = 46.9, 48.6, 48.3$ и 46.8 Гц, CH₂P), 126.6, 126.7, 126.76 и 126.79 (p-C в Ph), 126.9, 127.0, 127.1 и 127.2 (o-C в Ph), 128.4, 128.46, и 128.51 (m-C в Ph), 145.8, 145.9, 146.2 и 146.25 (д, $^3J_{PC} = 5.8, 4.9, 4.4$ и 6.1 Гц, i-C в Ph). ЯМР ^{31}P (CDCl₃): δ , м.д. = 49.32 и 49.44. Вычислено для C₂₇H₃₃PS, %: C, 77.10; H, 7.91; P, 7.36. Найдено, %: C, 77.01; H, 7.69; P, 7.20.

Трис(2-фенилпропил)фосфинселенид (6б). Желтоватое масло. ИК (пленка), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3103, 3082, 3061, 3027, 3001, 2961, 2926, 2871, 1602, 1583, 1493, 1453, 1401, 1374, 1358, 1285, 1241, 1196, 1155, 1079, 1051, 1029, 1008, 916, 853, 765, 700, 602, 563, 542. ЯМР 1H (CDCl₃): δ , м.д. = 1.98, 1.06, 1.08 и 1.17 (д, 9H, $^3J_{HH} = 6.8, 6.5, 6.5$ и 6.8 Гц, Me), 1.55-1.95 (м, 6H, CH₂P), 2.75-3.36 (м, 3H, CHPh), 7.03-7.28 (м, 15H, Ph). ЯМР ^{13}C (CDCl₃): δ , м.д. = 24.45, 24.53, 24.57 и 24.68 (д, $^3J_{PC} = 12.8, 12.1, 11.4$ и 12.8 Гц, Me), 34.98, 35.12, 35.37 и 36.12 (д, $^2J_{PC} = 2.9$ и 4.0 Гц, CHPh), 36.88,

38.72, 39.85 и 41.00 (д, $^1J_{\text{PC}} = 39.6, 42.2, 41.4$ и 39.6 Гц, CH_2P), 126.54, 126.58, 126.68 и 126.77 (п-С в Ph), 127.00, 127.17, 127.24 и 127.32 (о-С в Ph), 128.46, 128.51, 128.52 и 128.59 (м-С в Ph), 145.65, 145.70, 146.03 и 146.07 (д, $^3J_{\text{PC}} = 5.2, 4.3, 3.9$ и 5.0 Гц, i-С в Ph). ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ , м.д. = 39.02 и 40.32 ($^1J_{\text{PSe}} = 683$ Гц). Вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{PSe}$, %: С, 69.37; Н, 7.12; Р, 6.63. Найдено, %: С, 69.22; Н, 7.10; Р, 6.48.

Трис[2-(4-хлорфенил)пропил]фосфинселенид (66). Светло-желтое масло. ИК (пленка), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3080, 3025, 2959, 2918, 2850, 1655, 1648, 1596, 1493, 1462, 1452, 1411, 1375, 1342, 1275, 1241, 1151, 1095, 1013, 960, 916, 903, 853, 825, 765, 720, 702, 651, 620, 544, 508. ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 1.09, 1.12, 1.12, и 1.22 (д, 9Н, $^3J_{\text{HH}} = 7.0, 6.8, 7.3$ и 6.8 Гц, Me), 1.18, 1.66, 1.23, 1.72; 1.63, 1.70 и 1.74, 1.87 (м, 6Н, CH_2P), 2.99, 3.15, 3.25 и 3.41 (м, 3Н, CHAr), 6.98-7.29 (м, 12Н, Ar). ЯМР ^{13}C (CDCl_3): δ , м.д. = 23.94, 24.16, 24.57 и 24.60 (д, $^3J_{\text{PC}} = 9.9, 12.1, 10.8$ и 12.5 Гц, Me), 34.71, 34.91, 35.10 и 35.40 (д, $^2J_{\text{PC}} = 2.2, 2.5, 2.8$ и 3.2 Гц, CH), 38.16, 38.80, 40.10 и 40.35 (д, $^1J_{\text{PC}} = 39.8, 42.1, 40.5$ и 42.4 Гц, CH_2P), 128.44, 128.66, 128.76 и 128.82 ($\text{C}^{2,6}$ в Ar), 128.85, 128.86, 128.90 и 128.92 ($\text{C}^{3,5}$ в Ar), 132.50, 132.57, 132.61 и 132.69 (C^4 в Ar), 144.12, 144.34, 144.44 и 144.57 (д, $^3i_{\text{PC}} = 4.6, 6.9, 4.1$ и 5.9 Гц, C^1 в Ar). ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ , м.д. = 38.74 и 37.87. ЯМР ^{77}Se (CDCl_3): δ , м.д. = 371 (д, $^1J_{\text{PSe}} = 699$ Гц). Вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{PSe}$, %: С, 56.81; Н, 5.30; Р, 5.43. Найдено, %: С, 56.72; Н, 5.41; Р, 5.29.

Общая методика для приготовления фосфиновой соли 7.

К раствору фосфина **3a** (314 мг, 0.81 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) добавляли метилйодид (172 г, 1,2 ммоль). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 5 ч. Осажденный кристаллический порошок фильтровали, промывали диэтиловым эфиром и сушили в вакууме, получая соль **7** (407 мг, 95%).

Йод(метил)трис(2-фенилпропил)фосфоран (7). Желтые кристаллы, т.пл. 158-164°C (этилацетат). ИК (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3103, 3083, 3062, 3025, 2963, 2917, 2900, 1601, 1582, 1495, 1452, 1410, 1395, 1372, 1360, 1303, 1287, 1260, 1200, 1183, 1164, 1080, 1054, 1029, 1011, 930, 900, 872, 811, 773, 767, 736, 721, 706, 563, 547. ЯМР ^1H

(CDCl₃): δ , м.д. = 1.06, 1.31 и 1.36 (д, 9H, $^2J_{\text{HH}} = 6.9$, $^4J_{\text{PH}} = 2.0$ и 2.3 Гц, CHMe), 1.07 (д, 3H, $^2J_{\text{PH}} = 13.6$ Гц, PMe), 1.97-2.03, 2.08-2.14, 2.26-2.45 и 2.49-2.60 (м, 6H, CH₂P), 2.63-2.77, 2.75-2.98 и 3.04-3.07 (м, 3H, CHPh), 7.36-7.10 (м, 15H, Ph). ЯМР ¹³C (CDCl₃): δ , м.д. = 6.52 (д, $^1J_{\text{PC}} = 49.3$ Гц, MeP), 25.38, 25.56, 25.64 и 25.66 (д, $^3J_{\text{PC}} = 16.6, 16.2, 15.8$ и 15.0 Гц, Me), 29.38, 29.67 и 29.87 (д, $^1J_{\text{PC}} = 46.1, 46.9$ и 45.2 Гц, CH₂P), 33.88, 34.04 и 34.44 (д, $^2J_{\text{PC}} = 4.3, 4.2$ и 4.3 Гц, CHPh), 127.04, 127.17, 127.18 и 127.21 (о-С в Ph), 127.86, 127.96, 127.98 и 128.01 (п-С в Ph), 129.39, 129.48, 129.49 и 128.01 (м-С в Ph), 143.27, 143.34, 145.37 и 143.50 (д, $^3J_{\text{PC}} = 2.2, 2.3, 2.9$ и 2.4 Гц, i-С в Ph). ЯМР ³¹P, м.д. (CDCl₃): δ = 28.97, 30.15. Вычислено для C₂₈H₃₆IP, %: С, 63.40; Н, 6.84; Р, 5.84. Найдено, %: С, 63.31; Н, 6.92; Р, 5.72.

3.2. Фосфорилирование димера- α -метилстирола элементарным фосфором в сверхосновной системе

Синтез 4-метил-2,4-дифенилпентилфосфиновой кислоты **9**.

Смесь красного фосфора (3.10 г, 100 ммоль), 2,4-дифенил-4-метил-1-пентена **8** (5.0 г, 21 ммоль), КОН·0.5Н₂О (8.00 г, 123 ммоль), ДМСО (35 мл), гидрохинона (0.05 г) и воды (1 мл) перемешивали при 105°C в течение 3 ч, охлаждали до комнатной температуры и анализировали. Спектр ЯМР ³¹P{¹H} содержит сигналы первичного фосфина (т, -146.77 м.д., $^1J_{\text{PH}} = 193$ Гц), вторичного фосфина (д, -86.23 и -85.09 м.д., $^1J_{\text{PH}} = 191$ и 187 Гц), гипофосфит калия (т, -3.13 ppm, $^1J_{\text{PH}} = 467$ Гц) и калиевой соли кислоты **9** (д, 17.03 м.д., $^1J_{\text{PH}} = 463$ Гц) в молярном соотношении 1 : 3 : 6 : 9. Реакционную смесь разбавляли дистиллированной водой (50 мл) и экстрагировали СНCl₃ (3 × 20 мл). Хлороформный экстракт промывали водой (2 × 30 мл) и сушили над K₂CO₃. Растворитель отгоняли и полученный остаток вакуумировали (1 мм. рт. ст. при 145°C), выделили 1.45 г непрореагировавшего алкена **8** (конверсия составила 71%). Водный слой реакционной смеси подкисляли водным раствором HCl (10 М, до pH ~ 1) и экстрагировали СНCl₃ (2 × 30 мл). Экстракт промывали водой (2 × 20

мл) и сушили над Na_2SO_4 . Растворитель отгоняли и остаток сушили в вакууме, получили 0.8 г (18%) фосфиновой кислоты **9**.

4-Метил-2,4-дифенилпентилфосфиновая кислота (9). Бесцветное масло. ИК (пленка), $\nu/\text{см}^{-1}$: 2384, 1661, 1178, 981, 699. ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 1.11 и 1.19 (с, 6H, Me), 1.80 (м, 2H, CH_2P), 2.07 (м, 2H, $\text{CH}_2\text{-CMe}_2$), 2.86 (м, 1H, CHPh), 6.35 (д, 1H, $^1J_{\text{PH}} = 549$ Гц, PH), 6.97 (м, 2H, о-Н в PhCH), 7.20 (м, 2H, м-Н в PhCH), 7.20 (м, 1H, п-Н в PhCH), 7.09 (м, 1H, п-Н в PhCMe₂), 7.14 (м, 2H, м-Н в PhCMe₂), 7.19 (м, 2H, о-Н в PhCMe₂), 11.94 (уш с, 1H, OH). ^{13}C ЯМР (CDCl_3): δ , м.д. = 28.3 и 30.6 (Me), 36.6 (CH), 38.3 (CMe_2), 38.5 (д, $^1J_{\text{PC}} = 96.0$ Гц, CH_2P), 52.0 (д, $^3J_{\text{PC}} = 11.6$ Гц, $\text{CH}_2\text{-CMe}_2$), 125.7 (п-С в PhCMe₂), 125.9 (о-С в PhCMe₂), 126.5 (п-С в PhCH), 127.6 (о-С в PhCH), 128.1 (м-С в PhCMe₂), 128.5 (м-С в PhCH), 144.6 (д, $^3J_{\text{PC}} = 5.2$ Гц, i-С в PhCH), 148.6 (i-С в PhCMe₂). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CDCl_3): δ , м.д. = 35.84 (д, $^1J_{\text{PH}} = 549$ Гц). Вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{P}$, %: C, 71.50; H, 7.67; P, 10.24. Найдено, %: C, 71.37; H, 7.50; P, 10.01.

Синтез трис(4-метил-2,4-дифенилпентил)фосфиноксида **11**.

Смесь красного фосфора (1.00 г, 32 ммоль), 2,4-дифенил-4-метил-1-пентена **8** (6.00 г, 25 ммоль), $\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (5.00 г, 77 ммоль), ДМСО (20 мл), гидрохинона (0.05 г) и воды (0.5 мл) подвергали микроволновому облучению мощностью 100 Вт в течение 15 мин, охлаждали и анализировали. Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ содержит сигналы третичных фосфина **10** и фосфиноксида **11** в молярном соотношении 1 : 2. Реакционную смесь разбавляли водой (50 мл) и экстрагировали хлороформом (3 × 20 мл). Хлороформный экстракт промывали водой (2 × 30 мл) и сушили над K_2CO_3 , растворитель отгоняли. Остаток растворяли в ацетоне (20 мл) и добавляли водный раствор перекиси водорода (30%, 2 мл). Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин, затем разбавляли водой (30 мл) и экстрагировали хлороформом (2 × 20 мл). Хлороформный экстракт промывали водой и сушили над K_2CO_3 . Растворитель отгоняли и получили 3.18 г смеси трис(4-метил-2,4-дифенилпентил)фосфиноксида **11** и исходного 2,4-дифенил-4-метил-1-пентена **8**. Полученный остаток вакуумировали (1 мм. рт. ст. при 145°C) и выделили 1.23 г непрореагировавшего алкена **8** (конверсия составила 80%). Куб

после отгонки исходного димера растворили в хлороформе и добавили гексан после чего выпали бесцветные кристаллы 1.95 г (38%) фосфинокида **11** в виде смеси диастереомеров (мольное соотношение = 1:3, соответственно, согласно данным ЯМР ^{31}P).

ИК (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 1200. ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ , м.д. = 44.10 и 46.62. Вычислено для $\text{C}_{54}\text{H}_{63}\text{OP}$, %: С, 85.45; Н, 8.37; Р, 4.08. Найдено, %: С, 85.38; Н, 8.54; Р, 4.15.

3.3. Синтез 1,4-дифенилбутилфосфиновой кислоты

Смесь красного фосфора (3.10 г, 100 ммоль), транс,транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиена-1 **12** (3.000 г, 14.5 ммоль), $\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (8.00 г, 123 ммоль), ДМСО (35 мл) и воды (1,0 мл) перемешивали при 120°C в течение 3 ч, затем охлаждали до комнатной температуры и анализировали. Спектр ЯМР ^{31}P содержит сигналы калиевой соли кислоты **13** (д, 26.0 м.д., $^1J_{\text{PH}} = 466$ Гц), KH_2PO_2 (т. -2,3 м.д., $^1J_{\text{PH}} = 469$ Гц) и первичный фосфин **14** (т, -122.5 м.д., $^1J_{\text{PH}} = 193$ Гц)], в соотношении 21 : 12 : 1. Смесь разбавляли водой (60 мл) и экстрагировали CHCl_3 (3×30 мл). Водный слой фильтровали через воронку Бюхнера, подкисляли водной HCl (10 М, до $\text{pH} \sim 1$) и экстрагировали CHCl_3 (2×30 мл). Экстракт промывали водой (3×20 мл) и сушили над Na_2SO_4 . Растворитель отгоняли и остаток сушили в вакууме, получая фосфиновую кислоту **13** (1,90 г, 48%) в виде бесцветного масла, кристаллизация которого из гексана дает бесцветные кристаллы. Органический экстракт, содержащий соединения **14**, **15** и **16**, промывали водой (3×20 мл), растворитель удаляли и полученный остаток (примерно 0,8 г) снова растворяли в ацетоне (20 мл). К полученному раствору добавляли водный H_2O_2 (30%, 1 мл) и $\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (1 г в 5 мл H_2O). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 5 мин, разбавляли водой (30 мл) и экстрагировали CHCl_3 (2×20 мл). Экстракт сушили K_2CO_3 и удаляли растворитель, получая 0,52 г смеси 1,4-дифенилбут-1-ена **15** и 1,4-дифенилбутана **16** в соотношении 1: 1 (данные ГХ-МС).

1,4-Дифенилбутилфосфиновая кислота (13). Белые кристаллы, т.пл. 55–58 °С (гексан). ИК (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 2382, 1637, 1172, 967. ЯМР ^1H (CDCl_3): δ = 10.25 (уш. с, 1H, OH), 7.25–7.01 (м, 10H, Ph), 6.97 (д, 1H, PH, $^1J_{\text{PH}} = 543.8$ Гц), 3.06 (тд, 1H, C_2H_2 , $^2J_{\text{HH}} = 13.6$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Гц), 2.78–2.62 (м, 3H, C^2H_2 и C^4H_2), 2.09–1.95 (м, 2H, C^1H и C^3H_2), 1.83–1.70 (м, 1H, C^3H_2). ЯМР ^{13}C (CDCl_3): δ = 141.1 (i-C, PhC^4), 138.4 (д, i-C, PhC^1 , $^2J_{\text{CP}} = 12.6$ Гц), 129.1 (o-C, PhC^1), 128.6 (o-C, PhC^4), 128.4 (м-C, PhC^4 и PhC^1), 126.0 (п-C, PhC^4), 38.8 (д, C^1 , $^1J_{\text{CP}} = 95.2$ Гц), 33.4 (д, C^2 , $^2J_{\text{CP}} = 7.3$ Гц), 33.1 (C^4), 27.8 (C^3). ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ = 41.52 (дд, $^1J_{\text{PH}} = 543.7$ Гц, $^2J_{\text{PH}} = 14$ Гц). EI-MS, m/z : 274 [M]⁺. Вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{P}$ (%): C, 70.06; H, 6.98; P, 11.29. Найдено, %: C, 69.91; H, 6.93; P, 11.04.

3.4. Фосфорилирование винил(триметил)силана элементарным фосфором в присутствии сверхсильного основания

К нагретой до 100°C и интенсивно перемешиваемой суспензии красного фосфора (3.10 г, 100 ммоль), растертой щелочи $\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (8.00 г, 123 ммоль), ДМСО (40 мл) и H_2O (1 мл) в течение 1 ч прибавляли по каплям раствор винилтриметилсилана **18** (8.00 г, 80 ммоль) в ДМСО (10 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 3 ч при той же температуре, охлаждали до 20–25°C и разбавляли дистиллированной водой (50 мл). Нерастворимый остаток отфильтровывали, фильтрат подкисляли 35%-ным водным раствором HCl (до pH = 1) и экстрагировали хлороформом (3 x 20 мл). Хлороформные вытяжки промывали водой (2 x 20 мл), сушили над Na_2SO_4 , растворитель отгоняли, остаток сушили в вакууме (30°C, 1 мм рт. ст.). Получили 0.70 г (5%) кислоты **19**.

2-(Триметилсилил)этилфосфиновая кислота (19). Бесцветные кристаллы, т.пл. 53–55°C (гексан). ИК спектр (пленка), $\nu/\text{см}^{-1}$: 2384 (P-H), 1660 уш. (O-H), 1250 (Si-C), 1181 (P=O), 981 (P-O), 694 (P-C). ЯМР ^1H (CDCl_3): δ , м.д. = 0.00 (с, 9H, Me), 0.65–0.72 (м, 2H, CH_2P), 1.62–1.70 (м, 2H, CH_2Si), 7.01 (д, 1H, $^1J_{\text{PH}} = 540$ Гц), 12.27 (уш. С, 1H, OH). ЯМР ^{13}C (CDCl_3): δ , м.д. = -2.3 (Me), 5.9 (д, CH_2Si , $^2J_{\text{PC}} = 1.7$ Гц), 23.2 (д, CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 91.7$ Гц). ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ , м.д. = 39.4

(д, $^1J_{\text{PH}} = 540$ Гц). ЯМР ^{29}Si (CDCl_3): δ , м. д. = 3.5 д ($^3J_{\text{PSi}} = 28.5$ Гц). Вычислено для $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{O}_2\text{PSi}$, %: С 36.13; Н 9.10; Р 18.63. Найдено, %: С, 36.26; Н, 9.25; Р, 18.45.

3.5. Синтез 9-антраценилфосфиновой кислоты

К раствору 9-бромантрацена **20** 1.00 г (3.9 ммоль) в 5 мл ДМСО при температуре 60°C добавляли 0.4 г (13 ммоль) красного фосфора, 1.25 г (19 ммоль) $\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и 0.125 мл H_2O . Перемешивали 3 ч при температуре 60°C в атмосфере аргона. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, фильтровали на фильтре Шота от непрореагировавшего фосфора (0.1 г), разбавляли водой (20 мл), экстрагировали CH_2Cl_2 (3×20 мл). Образовавшуюся стойкую эмульсию разбивали центрифугированием на органический слой, светло-коричневый осадок и водно-щелочной слой. Дихлорметановый экстракт промывали 10%-ным водным раствором KCl (3×10 мл), сушили Na_2SO_4 . Растворитель отгоняли, остаток сушили в вакууме. Получили 0.337 г смеси, содержащей антрацен **22**, 9,10-дигидроантрацен **23** и 9-антрол в соотношении 60 : 39 : 1, соответственно (данные хромато-масс-спектрометрии, M^+ 178 для антрацена; M^+ 180 для 9,10-дигидроантрацена; M^+ 193 для 9-антрола).

Оставшийся после экстракции CH_2Cl_2 водно-щелочной слой подкисляли соляной кислотой до $\text{pH} \sim 4-5$, экстрагировали CHCl_3 (3×20 мл), экстракт сушили CaCl_2 , растворитель отгоняли, остаток сушили в вакууме, получили фосфиновую кислоту **21** (0.09 г, 10%) (идентифицированную методами ЯМР ^1H , ^{31}P , ИК).

ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ , м.д. = 13.5 (д, $^1J_{\text{PH}} = 540$ Гц). Физико-химические характеристики полученной кислоты **1** ($\delta_{\text{P}} = 13.5$ м.д., $^1J_{\text{PH}} = 567$ Гц, найдено для $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{P}$, %: С 69.51; Н 4.49;) были идентичны описанной кислоте [96, 97].

3.6. Реакция красного фосфора с 1-бромнафталином: синтез ди(1-нафтил)фосфина

К раствору $t\text{BuOK}$ (8.14 г, 72.5 ммоль) в безводном и дегазированном ДМСО (73 мл), продутым аргоном и насыщенным сухим фосфином по каплям добавляли 1-бромнафталин **24** (10.01 г, 48.3 ммоль) в безводном ДМСО (7 мл) при 70 °С в течение 1 ч при перемешивании и непрерывном барботировании фосфина. Реакционную смесь нагревали (70 °С) в течение 0,5 ч в токе фосфина, затем подачу фосфина прекращали, но смесь непрерывно перемешивали еще в течение 1,5 ч (70 °С). В спектре ЯМР ^{31}P реакционной смеси наблюдались следующие сигналы: -62.03 (д, $^1J_{\text{PH}} = 227$ Гц) для 1- Nr_2PH **25**, -33.37 (с) для 1- Nr_3P **26** и -2.49 (т, $^1J_{\text{PH}} = 463$ Гц) для 1- $\text{NrP}(\text{O})\text{H}_2$ в соотношении 5:1.5:0.1. Также были получены следовые количества 1,2- Nr_2PH (-49,78 м.д.) и 1,1,2- Nr_3P (-22,70 м.д.). Затем смесь продували аргоном, охлаждали и разбавляли холодной водой (80 мл), получая белый осадок (1,15 г). Осадок отфильтровывали, промывали водой (5 × 30 мл) и Et_2O (3 × 25 мл), сушили на воздухе, получая 1- Nr_3P (0,68 г). Фильтрат последовательно экстрагировали Et_2O (50 мл) и CH_2Cl_2 (2 × 50 мл).

(а) Эфирный экстракт промывали холодной водой (3 × 20 мл), сушили над K_2CO_3 , растворитель удаляли при пониженном давлении с получением белого воскоподобного сырого продукта (5.41 г), который нагревали при 1 мм рт. ст. (100-150°С, песчаная баня) для сублимации нафталина (1.37 г) и перегонки непрореагировавшего 1- BrNr (0.95 г, конверсия 91%).

Остаток растворяли в EtOH (22 мл), белый осадок отфильтровывали, промывали EtOH (10 × 5 мл) и сушили в вакууме с получением кремообразного твердого вещества (0.62 г, 1- Nr_3P). Вторичный фосфиноксид 1- $\text{Nr}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ (2,30 г) выделяли из спиртового экстракта после удаления растворителя и сушки в вакууме.

(б) CH_2Cl_2 экстракт промывали 10% водным раствором KCl , оранжевый осадок отфильтровывали, сушили над K_2CO_3 и растворитель удаляли с получением белого воскоподобного продукта (1.21 г). Последний нагревали при 1 мм рт. ст. (100-150°С, песчаная баня) для сублимации нафталина (0.17 г), остаток промывали EtOH (3 × 20 мл), белый осадок 1- Nr_3P (0,08 г) отфильтровывали,

EtOH удаляли, получили 1-Np₂P(O)H (0,65 г). Общий выход 1-Np₂P(O)H 2.95 г (45%). Общий выход 1-Np₃P 1.38 г (23%). Выход нафталина 1.54 г (27%).

Ди(1-нафтил)фосфин (25). Соединение идентифицировали с помощью ¹H ЯМР, ³¹P ЯМР, и полученные результаты соответствовали литературным данным [108].

ЯМР ¹H (CDCl₃): δ, м.д. = 8.24 (м, 2H, H⁸), 7.92-7.79 (м, 6H, H³⁻⁵), 7.50 (д, 1H, J_{PH} = 227 Гц, PH), 7.48-7.44 (м, 4H, H^{6,7}), 7.30 (дд, 2H, J = 7.5 Гц, H²). ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ, м.д. = -61.76 м.д. (J_{PH} = 227 Гц). Вычислено для C₂₀H₁₅P: C, 83.90; H, 5.28. Найдено: C, 83.41; H, 5.26.

Ди(1-нафтил)фосфиноксид (28). Белый порошок, т.пл. 168°C. ИК (пленка), ν/см⁻¹: 449, 664, 674, 757, 773, 944, 993, 1164, 1179, 1215, 1376, 1459, 1506, 1570, 1590, 1620, 2316, 2851, 2923, 2957, 3056. ЯМР ¹H (CDCl₃): δ, м.д. = 8.90 (д, 1H, J_{PH} = 481 Гц); 8.35 (м, 2H, H⁸), 8.05 (д, 2H, J = 8.3 Гц, H⁴), 7.97 (д, 2H, J = 7.2 Гц, H²), 7.92 (м, 4H, H^{3,5}), 7.52 (м, 4H, H^{6,7}). ЯМР ¹³C (CDCl₃): δ, м.д. = 133.95 (д, J = 11.5 Гц, C⁹), 133.58 (C⁷), 133.48 (д, J = 9.7 Гц, C¹⁰), 132.74 (д, J = 11.5 Гц, C⁸), 129.09 (д, J = 98.0 Гц, C¹), 129.07 (C⁴), 127.72 (C⁵), 126.66 (C⁶), 125.02 (д, J = 14.5 Гц, C³), 124.91 (д, J = 20.6 Гц, C²). ЯМР ³¹P (CDCl₃): 18.85 (д, J_{PH} = 481 Гц). Вычислено для C₂₀H₁₅OP: C, 79.46; H, 5.00. Найдено: C, 78.98; H, 4.93.

Синтез ди(1-нафтил)фосфиновой кислоты 29.

Раствор ди(1-нафтил)фосфиноксида **28** (0.1 г) в хлороформе (5 мл) кипятили с обратным холодильником в эфире 1 час. Затем растворитель отгоняли при пониженном давлении и остаток сушили в вакууме. Получили ди(1-нафтил)фосфиновую кислоту почти с количественным выходом.

Ди(1-нафтил)фосфиновая кислота (29). Белый порошок, т.пл. 198°C. ИК (KBr), ν/см⁻¹: 3055, 3008, 2955, 2922, 2854, 2632, 2289, 1955, 1646, 1619, 1591, 1568, 1505, 1456, 1432, 1382, 1334, 1212, 1178, 1152, 1025, 995, 951, 833, 800, 773, 753, 680, 566, 526, 479. ЯМР ¹H (CDCl₃): δ, м.д. = 9.58 (уш, 1H, OH), 8.48 (д, 2H, H⁸, J = 8.5 Гц), 8.16 (дд, 2H, H², J = 16.3 и 7.2 Гц), 7.92 (д, 2H, H⁴, J = 8.4 Гц), 7.79 (д, 2H, H⁵, J = 8.1 Гц), 7.45-7.37 (м, 4H), 7.40-7.36 (м, 4H, H^{6,7}), 7.29 (т, 2H, H³, J =

7.7 Гц). ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 133.52 (д, $J = 11$ Гц, C^9), 133.41 (д, C^8 , $J = 11$ Гц), 133.29 (д, C^7 , $J = 2$ Гц), 132.66 (д, C^{10} , $J = 11$ Гц), 128.94 (д, C^1 , $J = 137$ Гц), 128.66 (C^4), 127.14 (C^5), 126.60 (д, $J = 5$ Гц, C^3), 126.10 (C^6), 124.49 (д, C^2 , $J = 15$ Гц). ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ , м.д. = 37.3. МС m/z вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{P}$: МС (M^+ 315).

3.7. Синтез три(1-нафтил)фосфина

Раствор $t\text{BuONa}$ (5.60 г, 58.3 ммоль), ДМСО (70 мл) продували аргоном и насыщали PH_3 . К этой суспензии по каплям добавляли 1-бромнафталин **24** (8.00 г, 38.6 ммоль) в ДМСО (10 мл) в течение 2.5 ч (60°C) при перемешивании и непрерывном барботировании хорошего тока фосфина. Через 3 ч ток фосфина прекращали, реакционную смесь продували аргоном для удаления растворенного PH_3 , затем добавляли новую порцию $t\text{BuONa}$ (1.40 г, 14.5 ммоль) и раствор 1-бромнафталена (2.01 г, 9.7 ммоль) в ДМСО (5 мл). Реакционную смесь нагревали (70°C) и перемешивали в течение 2 ч, затем добавляли KBr для насыщения и дали смеси остыть в течение ночи до комнатной температуры. Выпавший порошок Np_3P **26** с KBr фильтровали, многократно промывали водой для удаления ДМСО и KBr и сушили под вакуумом с получением 2,26 г (34%) три (1-нафтил) фосфина **26**.

Три(1-нафтил)фосфин (26). Белый порошок, т.пл. $263\text{--}264^\circ\text{C}$ (бензол). ИК (KBr) cm^{-1} : 405, 440, 521, 552, 625, 660, 733, 772, 795, 860, 919, 953, 976, 1018, 1057, 1138, 1207, 1254, 1327, 1377, 1454, 1497, 1585, 1620, 1643, 1708, 1829, 1890, 1948, 3005, 3047. ^1H ЯМР (CDCl_3): δ , м.д. = 8.55 (дд, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Гц, $^4J_{\text{PH}} = 4.5$ Гц, $\text{C}^8\text{-H}$), 7.91 (д, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Гц, $\text{C}^5\text{-H}$), 7.86 (д, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Гц, $\text{C}^4\text{-H}$), 7.52 (дд, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Гц, $\text{C}^6\text{-H}$), 7.44 (дд, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Гц, $\text{C}^7\text{-H}$), 7.25 (дд, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Гц, $\text{C}^3\text{-H}$), 6.97 (дд, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Гц, $^3J_{\text{HP}} = 5.9$ Гц, $\text{C}^2\text{-H}$). ^{13}C ЯМР (CDCl_3): δ , м.д. = 135.67 (д, $\text{C}1$, $^1J_{\text{PC}} = 24$ Гц), 133.53 (д, $\text{C}2$, $^2J_{\text{PC}} = 4.8$ Гц), 133.4 ($\text{C}9$), 132.77 (д, $\text{C}10$, $^3J_{\text{PC}} = 11.2$ Гц), 129.62 ($\text{C}4$), 128.63 ($\text{C}5$), 126.61 (д, $\text{C}8$, $^3J_{\text{PC}} = 4.9$ Гц), 126.58 ($\text{C}7$), 126.01 ($\text{C}6$), 125.81 ($\text{C}3$). ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ , м.д. = -32.60 . Вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{P}$ (412.46), %: C, 87.36; H, 5.13; P, 7.51. Найдено, %: C, 87.07; H, 5.24; P, 7.30.

3.8. Реакция PH_3 с C_{60} в радикальных условиях

Взаимодействие фуллерена (C_{60}) с фосфином в 1,2-ксилоле.

Через раствор фуллерена C_{60} (102 мг) и ДАК (25 мг) в 1,2-ксилоле (70 мл) пропускали ток фосфино-водородной смеси в течение 6 ч при 65°C при постоянном перемешивании. Ток фосфина прекращали, нагрев убирали и суспензию оставляли в атмосфере фосфина 10 ч. Затем большую часть ксилола сливали с выпавшего осадка, последний центрифугировали, промывали эфиром (2 x 5 мл), сушили в вакууме, получили 36 мг олигофуллерена **34a** (выход 32% на прореагировавший C_{60}), порошок коричневого цвета, слабо растворим в горячем ДМСО и CS_2 , и не растворим в CHCl_3 , ТГФ и воде. Из ксилола возвращали 31 мг непрореагировавшего C_{60} (конверсия 70%).

34a. Коричневый порошок, т.пл. $> 300^\circ\text{C}$ (с разл.). ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 527 (C_{60}), 619, 742, 846, 939 (P-C), 1002 (OH), 1050 (P-O), 1163 (PO_2^{as}), 1172 (P=O), 1182 (C_{60}), 1399, 1419, 1427 (C_{60}), 1459, 1492 (CH), 1633 (C=C, OH^{C}), 2329 (PH), 2408 (OH^{B}), 2677 (OH^{A}), 2928, 2975, 3014, 3142, 3257 (CH), 3427 (OH, P-OH). ЯМР ^1H (ДМСО- d_6): δ , м.д. = 7.31, 7.20 (с), 7.07 (с), 6.99 (с), 6.94 (с), 6.72 (д., 6H-PH, $J_{\text{PH}} = 642$ Гц), 3.37 (с., 7H-OH). ЯМР ^{31}P (ДМСО- d_6): δ , м.д. = 1.93 и -0.57 (~ 7:1). Вычислено для $\text{H}[\text{H}_2\text{C}_{60}(\text{PO}_2\text{H}_2)_3]_2(\text{PO}_3\text{H}_2) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, %: С 63.28, Н 2.61, Р 9.52. Мг 2277. Найдено, %: С, 63.78; Н, 3.92; Р, 9.35. РСЭДМА, Найдено, %: С, 63.59; Р, 9.49.

Взаимодействие фуллерена (C_{60}) с фосфином в 1,4-ксилоле.

Через раствор фуллерена C_{60} (100 мг) и ДАК (25 мг) в 1,4-ксилоле (60 мл) пропускали сухой ток фосфино-водородной смеси в течение 11 ч при 65°C при постоянном перемешивании. Ток фосфина прекращали, нагрев убирали и суспензию оставляли в атмосфере фосфина 10 ч. Затем большую часть ксилола сливали с выпавшего осадка, последний центрифугировали, промывали эфиром (2 x 5 мл), сушили в вакууме, получили 20 мг олигофуллерен **34b** (выход 18% на прореагировавший C_{60}), коричневый порошок, слабо растворим в горячем ДМСО

и CS₂, и не растворим в CHCl₃, ТГФ и воде. Возвращали 24 мг C₆₀ (конверсия 76%).

346. Коричневый порошок, т.пл. > 300°C (с разл.). ИК (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 526 (C₆₀), 942 (P-OH), 1001 (OH, PO₂^s), 1160 (PO₂^{as}, P=O), 1182 (C₆₀), 1208, 1402, 1428 (C₆₀), 1459, 1513 (CH), 1630 (C=C, OH^C), 2327 (PH), 2422 (OH^B), 2680 (OH^A), 2851, 2918, 2976 (CH), 3264, 3433 (OH, P-OH). ЯМР ¹H (DMCO-d₆): δ , м.д. = 7.04 (с., C₆₀H), 7.07 (с., C₆₀H), 7.10 (с., C₆₀H), 6.69 (д., 3H-PH, $J_{\text{PH}} = 635$), 3.67 (с., H-OH). ЯМР ³¹P (DMCO-d₆): δ , м.д. = 2.09 и -0.13 (~ 1:1.5). Вычислено для [H₃C₆₀]₂(PO₂H₂)₃(PO₃H₂)₅·3H₂O, %: C 68.59, H 1.34, P 11.79. Найдено, %: C, 68.86; H, 2.02; P 11.95. РСЭДМА, Найдено, %: C, 68.40; P 12.01.

3.9. Реакция вторичных фосфинов с C₆₀ в некаталитических условиях

Общая методика для приготовления дифенил(C₆₀H)фосфиноксида 37a.

Смесь Ph₂PH **35a** и раствор C₆₀ (100 мг, 139 ммоль) в дегазированном растворителе подвергали MW-облучению (реактор Микроволновой 300 Вт Anton Paar реактор, средняя мощность облучения 30-38 Вт) в течение заданного периода (таблица 2) в атмосфере аргона в закрытом сосуде (10 мл). После облучения смесь концентрировали в вакууме, наносили на колонку с силикагелем (Alfa Aesar, 70-230 меш) и элюировали CS₂-толуолом (1: 9) для извлечения C₆₀, затем с помощью EtOAc-PhMe (от 1: 9 до 1: 1) с получением продукта 3a в виде коричневого порошка, выход 72 мг (56%).

37a. Коричневый порошок. ИК, $\nu/\text{см}^{-1}$: 530, 556, 619, 696, 729, 751, 848, 1030, 1041, 1071, 1098, 1117, 1129, 1182, 1197, 1287, 1382, 1437, 1456, 1597, 1704, 1724, 2855, 2925, 2955, 3058. ЯМР ¹H (CS₂-CDCl₃): δ , м.д. = 7.10 (д, 1H, ³J = 25.7 Гц, HC₆₀), 7.63–7.71 (м, 6H), 8.50–8.55 (м, 4H). ЯМР ¹³C (CS₂-CDCl₃): δ , м.д. = 57.03 (д, 1C, ²J = 2.4 Гц, HC(C₆₀)), 70.56 (д, 1C, ¹J = 67.2 Гц, PC₆₀), 128.82 (д, 4C, ²J = 12.0 Гц, Ph), 129.03 (д, 2C, ¹J = 98.6 Гц, Ph), 132.94 (д, 2C, ⁴J = 2.0 Гц, Ph), 133.11 (д, 4C, Ph, ³J = 8.4 Гц); фуллереновая часть: 135.55 (C₆₀), 137.11 (д, ³J = 4.9 Гц, C₆₀), 139.59, 140.40, 141.36, 141.40, 141.42, 141.66, 141.77, 141.99, 142.02, 142.47,

142.62, 143.20, 144.22, 144.66, 145.34, 145.39, 145.51, 145.72, 146.19, 146.26, 146.33, 146.42, 146.79, 147.12, 147.22 (2C, все C₆₀), 149.34 (д, 2C, ²J = 6.9 Гц, C₆₀), 152.33 (д, 2C, ³J = 4.6 Гц, C₆₀). ЯМР ³¹P (CS₂–CDCl₃): δ, м.д. = 34.18 (с). УФ (гексан, λ/нм): 224, 256, 326, 404, 431. Вычислено для, C₇₂H₁₁OP, %: С 93.71; Р, 3.36. Найдено, %: С, 93.64; Р, 3.28. В некоторых случаях были выделены растворимые олиго-аддукты (элюент 20% MeOH в CHCl₃).

Синтез бис(2-фенилэтил)(C₆₀H)фосфинооксида 376.

Смесь C₆₀ (100 мг, 139 ммоль) и бис(2-фенилэтил)фосфина **356** (2147 мг, 8.861 ммоль) перемешивали и подвергали микроволновому облучению в атмосфере Ar в закрытом сосуде (10 мл) при 270°C в течение 2 ч. Во время нагрева C₆₀ растворялся в горячем бис(2-фенилэтил)фосфине **356** (растворимость C₆₀ в фосфине при 270°C составляла ~ 50 мг / мл). Через 2 часа реакционная смесь представляла собой оранжевую суспензию с оранжево-коричневым осадком. Остаток разбавляли CHCl₃ (1 мл) и очищали колоночной хроматографией с использованием силикагеля (Alfa Aesar, 70-230 меш, элюент Et₂O) с получением непрореагировавшего бис(2-фенилэтил)фосфина (505 мг). Дальнейшим элюированием CHCl₃ выделили бис(2-фенилэтил)фосфиноксид (1146 мг), затем элюированием 10-20% EtOAc в толуоле выделили моно-аддукт **376** 24 мг (18%). Элюированием MeOH получили бис(2-фенилэтил)фосфиновую кислоту (382 мг). Фракция, содержащая смесь полиаддуктов, осталась в верхней части колонки.

376. Коричневый порошок. ИК, ν/см⁻¹: 527, 565, 579, 753, 1142, 1170, 1180, 1214, 1428, 1453, 1495, 1602, 2850, 2920, 2955, 3025, 3061, 3085. ЯМР ¹H (CS₂–CDCl₃): δ, м.д. = 2.75–2.85 (м, 2H, CH₂P), 3.14–3.25 (м, 2H, CH₂P), 3.36–3.46 и 3.47–3.57 (м, 4H, CH₂Ph), 7.11–7.37 (м, 10H, Ph), 7.44 (д, 1H, ³J = 23.9 Гц, HC₆₀). ЯМР ¹³C (CS₂–CDCl₃): δ = 28.73 (д, 2C, ²J = 3.2 Гц, CH₂Ph), 29.59 (д, 2C, ¹J = 61.4 Гц, CH₂P), 55.93 (1C, HC₆₀), 69.35 (д, 1C, ¹J = 59.9 Гц, PC₆₀), 126.75 (2C, Ph), 128.21 (4C, Ph), 128.86 (4C, Ph); фуллереновая часть: 127.53, 130.41, 135.38, 136.51, 136.55, 140.31, 140.45, 140.58, 140.66, 141.56, 141.60, 141.61, 141.75, 141.85, 141.95, 142.06, 142.59, 142.70, 142.97, 143.30, 144.23, 144.69, 145.41, 145.46, 145.57, 145.75, 146.29, 146.33, 146.45, 146.59, 146.93, 147.17, 149.20 (д, 1C, ²J = 5.7

Гц, PC₆₀), 152.02 (д, 1C, ²J = 4.0 Гц, PC₆₀). ЯМР ³¹P (161.98 МГц, CS₂–CDCl₃): δ = 51.26 (с). УФ (циклогексан, λ_{нм}): 211, 229, 257, 329, 405, 409. МС (MALDI-TOF), m/z: 720.672 [C₆₀], 979.187 [M, C₇₆H₁₉OP].

3.10. Синтез палладиевого комплекса на основе трис(2-фенилпропил)фосфина

К раствору фосфина **3a** (485 мг, 1,25 ммоль) в CHCl₃ (15 мл) добавляли PdCl₂ (111 мг, 0,62 ммоль). Суспензию перемешивали при 50°C в течение 8 ч и затем фильтровали. Фильтрат концентрировали под вакуумом примерно до 4 мл и к полученному раствору добавляли гексан (8 мл). Через день выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали гексаном и сушили на воздухе. Выход [Pd(**3a**)₂Cl₂] **38** 340 мг (57%).

Бис[трис(2-фенилпропил)фосфин]палладий(II) дихлорид (38). Желтые кристаллы, т.пл. 198-204°C. ИК (KBr), ν/см⁻¹: 3082, 3059, 3024, 2962, 2925, 2870, 1601, 1493, 1452, 1400, 1376, 1353, 1324, 1286, 1239, 1230, 1198, 1176, 1157, 1144, 1079, 1050, 1039, 1027, 1010, 997, 919, 854, 836, 790, 771, 727, 705, 531. ЯМР ¹H (CDCl₃): δ, м.д. = 1.17, 1.19, 1.33, 1.34 и 1.36 (д, 18H, ³J_{HH} = 7.1 Гц, Me), 1.53-1.54, 1.65-1.67, 1.74, 2.10-2.14 и 2.28-2.33 (м, 12H, CH₂P), 3.07-3.08, 3.17-3.29 и 3.33-3.35 (м, 6H, CHPh), 7.88-7.23 (м, 30H, Ph). ЯМР ¹³C (CDCl₃): δ, м.д. = 23.00, 23.11, 25.02, 25.05, 25.44 и 25.49 (Me), 30.18, 30.39, 30.77 и 32.10 (CHP), 36.81, 37.22, 37.27, 37.32 и 37.42 (CH₂Ph), 126.29, 126.72, 126.82, 127.04, 127.47, 127.49, 128.43, 128.70, 128.91 и 128.97 (о,м,п-С в Ph), 147.02 и 147,74 (i-С в Ph). ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ, м.д. = 13.92 и 13.95. Вычислено для C₅₄H₆₆Cl₂P₂Pd: C, 67.96; H, 6.97; P, 6.49. Найдено: C, 67.70; H, 7.08; P, 6.31.

3.10.1. Каталитическая активность комплекса **38** в реакции кросс-сочетания алкинов с 1-йод-4-нитробензолом

Смесь алкина **39a-в** (1,26 ммоль), 1-йод-4-нитробензола (249 мг, 1.0 ммоль), CuI (1 мг, 0.006 ммоль), Et₃N (708 мг, 7 ммоль) и источника Pd (II) [0,003 ммоль комплекса **38** или Pd(PPh₃)₂Cl₂] в бензоле (4 мл) перемешивали в атмосфере

аргона при 70–80°C. Реакционную смесь охлаждали и фильтровали через оксид алюминия (1,5 × 1 см), элюируя толуолом (40 мл). Растворители выпаривали при пониженном давлении и остаток перекристаллизовывали с получением чистых алкинов **40а–в**. Температура плавления 2-метил-4-(4-нитрофенил)бут-3-ин-2-ола (**40а**) [161], 1,2-бис(4-нитрофенил) этина (**40б**) [162] и 1-метокси-4-((4-нитрофенил)этинил)бензола (**40в**) [163] согласуется с литературными данными.

3.11. Синтез палладиевых комплексов на основе три(1-нафтил)фосфина

Синтез комплекса 43.

К смеси три(1-нафтил)фосфина **26** (88 мг, 0.213 ммоль) и палладациклического димера **41** (59 мг, 0.107 ммоль) добавляли ацетон (5 мл) и суспензию перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Осажденный порошок кремового цвета центрифугировали и сушили в вакууме. Выход: 143 мг (97%).

Хлоро{2-[(диметиламино)метил]фенил-κ²-C,N}[три-(нафтил)фосфин-κ-P]палладия(II) (43). Кремовый порошок, т.пл. 183–189°C. ИК (KBr), ν/см⁻¹: 454, 525, 555, 629, 664, 741, 775, 801, 850, 973, 1021, 1091, 1143, 1215, 1261, 1328 (m), 1359, 1387, 1449, 1502, 1585, 1621, 1838, 1903, 1953, 2790, 2830, 2851, 2881, 2908, 3001, 3045. ¹H ЯМР (CDCl₃): δ, м.д. = 2.64 и 2.89 (уш.с, 6H, 2Me), 3.61 и 4.25 (уш.с, 2H, NCH₂), 6.21 (уш.с., 1H), 6.42 (уш.с., 1H), 6.66 (уш.с., 2H), 6.82 (с, 1H), 6.85 (с, 1H), 7.28 (м, 6H, Np кольцо), 7.69 (м, 7H, Np кольцо), 7.87 (м, 6H, Np кольцо). ¹³C ЯМР (CDCl₃): δ, м.д. = 50.3 (д, ³J = 7.8 Гц, NMe), 51.7 (д, ³J = 4.3 Гц, NMe), 73.2 (с, NCH₂), 121.73 (C₅), 123.7 (C₆), 124.5, 124.7 (C₄), 125.8, 126.0, 126.3, 128.6–128.9, 129.6, 133.4, 133.5, 133.8, 133.9, 134.6, 135.3 (д, ³J = 7.1 Гц, C3), 147.9 (C1), 149.6 (д, ²J = 5.8 Гц, C2). ³¹P{¹H} ЯМР (CDCl₃): δ, м.д. = 38.43. Вычислено для C₃₉H₃₃ClNPPd, %: C, 68.03; H, 4.83; N, 2.03. Найдено, %: C, 67.92; H, 5.04; N, 2.10.

Синтез комплекса 44.

К смеси три(1-нафтил)фосфина **26** (68 мг, 0.164 ммоль) и палладациклического димера **42** (63 мг, 0.082 ммоль) добавляли ацетон (7 мл).

Суспензию перемешивали при 40°C до растворения осадка (около 30 мин). Смесь фильтровали, выпаривали в вакууме до 1-2 мл и к полученному раствору добавляли гексан (10 мл). Осажденный коричневато-оранжевый порошок центрифугировали и сушили в вакууме. Выход: 88 мг (67%).

Хлоро{2-[(диметиламино)метил]ферроценил-κ²-C,N}[три-(нафтил)фосфин -κ-P]палладия(II) (44). Коричневато-оранжевый порошок, т.пл. около 156°C. ¹H ЯМР (CDCl₃): δ, м.д. = 3.01 (с, 5H, Cp'), 3.05 (д, 3H, J = 2.5 Гц, NMe), 3.16 (д, 3H, J = 4.2 Гц, NMe), 3.68 (уш. с, 1H, CH₂N), 3.72 (д, 1H, J = 14 Гц, H-3 в C₅H₃), 3.90 (м, 1H, CH₂N), 4.15 (д, 1H, J = 3.4 Гц, 5-H в C₅H₃), 4.27 (дд, 1H, 4-H в C₅H₃), 6.86 (дд, 1H, J = 7.9 Гц, J = 7.7 Гц, H-2' в Np'), 7.03 (дд, 1H, J = 8.1 Гц, J = 7.6 Гц, H-3' в Np'), 7.12-7.19 (м, 3H в Np), 7.40 (т, 1H, J = 7.1 Гц, Np), 7.47 (т, 1H, J = 7.2 Гц, Np), 7.49-7.71 (м, Np), 7.85 (д, 1H, J = 7.6 Гц, в Np), 7.89 (д, 1H, J = 7.6 Гц, в Np), 8.02 (д, 1H, J = 7.2 Гц, Np), 8.15 (д, 1H, J = 8.5 Гц, Np), 8.42 (д, 1H, J = 8.4 Гц, H-4' в Np'), 9.32 (дд, 1H, J = 7.4 Гц, J = 19.0 Гц, H-8' в Np'), 10.20 (д, 1H, J = 8.8 Гц, H-5' в Np'). ¹³C ЯМР (100.61 МГц, CDCl₃): δ, м.д. = 51.13 (NMe), 53.32 (CH₂Cl₂), 59.71 (CH₂N), 64.98 (д, J = 28.7 Гц, C4 в C₅H₃), 68.51 (Cp'), 68.99 (C5 в C₅H₃), 71.06 (д, J = 7.9 Гц, C3 в C₅H₃), 96.40 (C2), 99.17 (C1), 109.48, 123.53 (д, J = 10.4 Гц, Np), 124.34, 124.56, 125.05, 125.25, 125.34, 125.80, 126.07, 126.50, 126.84, 127.30, 128.15, 128.34-125.50 (м), 128.81, 128.98 (д, J = 8.7 Гц, Np), 129.30, 130.68 (д, J = 12.3 Гц, Np), 131.35, 131.72, 132.36, 133.41, 133.50 (д, J = 2.8 Гц, Np), 13.88 (д, J = 5.2 Гц, Np), 134.02, 134.11, 134.20, 134.28, 135.28 (д, J = 12.8 Гц, Np), 145.10 (дд, J = 7.5 Гц, J = 30.0 Гц, C1 в Np'). ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃): δ, м.д. = 37.50. Вычислено для C₄₃H₃₇ClFeNPPd (796.45): C, 64.85; H, 4.68; N, 1.76. Найдено: C, 65.29; H, 4.65; N, 1.64.

Монокристаллы **43** и **44** были получены путем жидкостной диффузии гексана в раствор соответствующего комплекса в ацетоне. Данные собирали на дифрактометре Bruker Карра Apex II CCD с использованием φ, ω-сканов узких (0,5°) кадров с излучением Mo K_α (λ = 0,71073 Å) и графическим монохроматором. Структура была решена прямыми методами и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов против всех F² в анизотропном приближении с

использованием набора SHELX [160]. Позиции атомов водорода были рассчитаны с использованием модели верховой езды.

3.11.1. Каталитическая активность комплексов **43** и **44** в реакции кросс-сочетания 1-этинил-4-нитробензола с 1-йодаренами

Смесь 1-этинил-4-нитробензола **396** (95.5 мг, 0.65 ммоль), 1-йодарена **46a** или **46b** (0.50 ммоль), CuI (1.9 мг, 0.01 ммоль), Et₃N (708 мг, 7 ммоль) и источника Pd(II) [0.005 ммоль **43**, **44** или Pd(PPh₃)₂Cl₂] в бензоле (2 мл) перемешивали в атмосфере аргона при температуре около 75°C. Реакцию контролировали с помощью ТСХ на пластинах с силикагелем (в качестве элюента использовали гексан/ацетон, 5: 1). По окончании реакции смесь охлаждали до комнатной температуры, обрабатывали и анализировали.

3.12. Синтез медного комплекса с три(1-нафтил)фосфином

К смеси CuI (68 мг, 0.359 ммоль), три(1-нафтил)фосфина **26** (148 мг, 0.359 ммоль) и 1,10-фенантролина **49** (65 мг, 0.359 ммоль) добавляли CH₂Cl₂ (7 мл) и суспензию перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Полученный темно-красный раствор фильтровали и на полученный фильтрат наслаивали гексан (8-10 мл). Смесь выдерживали при комнатной температуре в течение ночи. Маточную жидкость декантировали и желто-оранжевые кристаллы 5·CH₂Cl₂ разделяли путем отбора. Выход: 93 мг (30%).

Йодо(1,10-фенантролин-κ²-N,N')[три(1-нафтил)фосфин-κ-P]меди(I) дихлорметановый сольват (50·CH₂Cl₂). Желто-оранжевые, т.пл. 170–173°C (CH₂Cl₂/гексан). ИК (KBr), ν/см⁻¹: 454, 727, 772, 844, 1029, 1264, 1327, 1384, 1418, 1500, 1583, 1621, 3041. ЯМР ¹H (CD₂Cl₂): δ, м.д. = 7.04 (уш. м), 7.23 (уш. м), 7.44 (уш. м), 7.55 (уш. м), 7.87 (уш. м), 8.31 (уш. м), 8.62 (уш. м), 8.73 (уш. м). ³¹P{¹H} ЯМР (161.98 МГц, CD₂Cl₂): δ, м.д. = -27.27 (уш. с). Вычислено для C₄₂H₂₉CuIN₂P·CH₂Cl₂ (868.05): C, 59.50; H, 3.60; N, 3.23. Найдено: C, 59.56; H, 3.78; N, 3.04. УФ (MeCN): λ_{max} (log ε) = 214 (5.16), 254 (4.80), 305 (4.22), 400 (3.75) нм.

ВЫВОДЫ

1. Систематически развиты прямые реакции элементарного фосфора или генерируемого из него фосфина с слабоэлектрофильными реагентами (ароматические алкены, винилсиланы, галогениды конденсированных аренов) в сверхосновных системах типа гидроксид или алкоксид щелочного металла/ДМСО. В результате разработаны препаративные “бесхлорные” методы синтеза ранее не известных или труднодоступных органических фосфинов, фосфиноксидов и фосфиновых кислот с объемными заместителями.

2. Получена фундаментальная и практически важная информация о фосфорилировании замещенных стиролов и винилтриметилсилана триадой Ркр./КОН/ДМСО.

- Красный фосфор реагирует с α -метил- и 4-хлор- α -метил-стиролами в системе КОН/ДМСО при нагревании (110-130°C), образуя соответствующие третичные фосфиноксиды и Н-фосфиновые кислоты. В условиях дополнительной микроволновой активации реагентов основными продуктами фосфорилирования являются вторичные и третичные фосфины.

- Реализована прямая реакция красного фосфора с димером α -метилстирола, протекающая в системе КОН/ДМСО и позволяющая получать с хорошими выходами либо 4-метил-2,4-дифенилпентилфосфиновую кислоту (нагревание реагентов при 105°C), либо трис(4-метил-2,4-дифенилпентил)фосфиноксид (в условиях микроволнового облучения).

- Оказалось, что фосфорилирование 1,4-дифенилбутадиена-1,3 триадой Ркр./КОН/ДМСО приводит к образованию 1,4-дифенилбутилфосфиновой кислоты (выход 48%), т.е. в данном случае не только формируется связь С-Р, но наблюдается также восстановление С=С-группы.

- На примере винилтриметилсилана впервые продемонстрирована принципиальная возможность прямого фосфорилирования винилсиланов элементарным фосфором в сверхосновных условиях. Реакция протекает в системе

КОН/ДМСО, давая 2-(триметилсилил)этилфосфиновую кислоту с невысоким выходом.

3. Реализована реакция красного фосфора с 9-бромантраценом в суспензии КОН/ДМСО, приводящая к образованию 9-антраценилфосфиновой кислоты – перспективному объемному лиганду для получения металлокомплексов специального назначения, прекурсору лекарственных средств и интермедиату для дизайна люминесцентных материалов.

4. Фосфин, генерируемый вместе с водородом из красного фосфора и водного КОН, реагирует с 1-бромнафталином в сверхосновной системе трет-бутилат щелочного металла/ДМСО, образуя в зависимости от условий реакции ди- или три(1-нафтил)фосфины с объемными радикалами.

5. На примере фуллерена (C_{60}) показана принципиальная возможность прямого фосфинирования фуллеренов фосфинами в некаталитических условиях или в присутствии радикальных инициаторов.

- Фуллерен (C_{60}) реагирует с фосфином в условиях радикального инициирования, образуя в присутствии кислорода воздуха функциональные олигофуллерены, содержащие группы фосфиновых и фосфоновых кислот.

- Вторичные фосфины присоединяются к фуллерену (C_{60}) в некаталитических условиях или при микроволновом облучении, образуя с высоким выходом диорганил($C_{60}H$)фосфины.

6. Синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы трис(2-фенилпропил)фосфина и три(1-нафтил)фосфина с палладием (II), три(1-нафтил)фосфина с Cu(I). Палладиевые комплексы показали хорошую каталитическую активность в реакции Соногаширы, а комплекс с Cu(I) в твердом состоянии люминесцирует в красной области ($\lambda = 650$ нм).

СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

ДМСО – диметилсульфоксид

ДАК – динитрил азоизомасляной кислоты

ТЕМРО – (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил

PBN – С-фенил-N-*трет*-бутилнитрон

P_{кр.} – красный фосфор

P₄ – белый фосфор

Ar – аргон

МВИ – микроволновое излучение

РСА – рентгеноструктурный анализ

РСЭДМА – рентгеноспектральный энергодисперсионный микроанализ

ГХ-МС – газовая хроматография-масс-спектрометрия

ЕТ – одноэлектронный перенос

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Malapit, C. A. Pt-Catalyzed rearrangement of oxaspirohexanes to 3-methylenetetrahydrofurans: scope and mechanism / C. A. Malapit, S. M. Chitale, M. S. Thakur, R. Taboada, A. R. Howell // *J. Org. Chem.* – 2015. – Vol. 80. – P. 5196-5209.
2. Kamer, P. C. J. Phosphorus(III) Ligands in Homogeneous Catalysis: Design and Synthesis / P. C. J. Kamer, P. W. N. M. Van Leeuwen. – New York : Wiley, 2012. – 547 p.
3. Miles, K. C. Direct carbocyclizations of benzoic acids: catalyst-controlled synthesis of cyclic ketones and the development of tandem aHH (acyl Heck–Heck) reactions / K. C. Miles, C. “Chip” Le, J. P. Stambuli // *Chem. Eur. J.* – 2014. – Vol. 20. – P. 11336-11339.
4. Tschan, M. J.-L. Efficient Bulky Phosphines for the Selective Telomerization of 1,3-Butadiene with Methanol / M. J.-L. Tschan, E. J. García-Suárez, Z. Freixa, H. Launay, H. Hagen, J. Benet-Buchholz, P. W. N. M. van Leeuwen // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 132. – P. 6463-6473.
5. Doucet, H. Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions of alkylboronic acid derivatives or alkyltrifluoroborates with aryl, alkenyl or alkyl halides and triflates / H. Doucet // *Eur. J. Org. Chem.* – 2008. – P. 2013-2030.
6. Börner, A. Phosphorus Ligands in Asymmetric Catalysis: Synthesis and Applications, V. 1. / A. Börner – Weinheim: Wiley-VCH.Ribera, 2008. – 1546 p.
7. Matsumoto, K. Targeting cancer cells with a bisphosphonate prodrug / K. Matsumoto, K. Hayashi, K. Murata-Hirai, M. Iwasaki, H. Okamura, N. Minato, C. T. Morita, Y. Tanaka // *ChemMedChem.* – 2016. – Vol 11. – P. 1–9.
8. Wiemer, A. J. Prodrugs of phosphonates and phosphates: crossing the membrane barrier / A. J. Wiemer, D. F. Wiemer // *Top. Curr. Chem.* – 2014. – Vol. 360. P. 115-160.
9. Hecker, S. J. Prodrugs of Phosphates and Phosphonates / S. J. Hecker, M. D. Erion // *J. Med. Chem.* – 2008. – Vol. 51. P. 2328-2345.

10. Henkes, A. E. Converting metals into phosphides: a general strategy for the synthesis of metal phosphide nanocrystals / A. E. Henkes, Y. Vasquez, R. E. Schaak // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – Vol. 129. – P. 1896-1897.
11. Luo, Z. S. Size and aspect ratio control of Pd₂Sn nanorods and their water denitration properties // Z. S. Luo, M. Ibanez, A. M. Antolín, A. Genc, A. Shavel, S. Contreras, F. Medina, J. Arbiol, A. Cabot // *Langmuir*. – 2015. – Vol. 31 – P. 3952-3957.
12. Biagiotti, G. Nanostructured carbon materials decorated with organophosphorus moieties: synthesis and application / G. Biagiotti, V. Langè, C. Ligi, S. Caporali, M. Muniz-Miranda, A. Flis, K.M. Pietrusiewicz, G. Ghini, A. Brandi, S. Cicchi // *Beilstein J. Nanotechnol.* – 2017. – Vol. 8. – P. 485-493.
13. Yamaguchi, S. The coordination number–photophysical properties relationship of trianthrylphosphorus compounds: doubly locked fluorescence of anthryl groups / S. Yamaguchi, S. Akiyama, K. Tamao // *J. Organomet. Chem.* – 2002. – Vol. 646. – P. 277-281.
14. Ha-Thi, M.-H. Highly selective and sensitive phosphane sulfide derivative for the detection of Hg²⁺ in an organoaqueous medium / M.-H. Ha-Thi, M. Penhoat, V. Michelet, I. Leray. // *Org. Lett.* – 2007. – Vol. 9. – P. 1133-1136.
15. Chan, Z. Uranium(VI) extraction by Winsor II microemulsion systems using trialkyl phosphine oxide / Z. Chan, Y. Yan-Zhao, Z. Tao, H. Jian, L. Chang-Hong // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2005. – 265. – P. 419-421.
16. Gao, S. Solvent extraction of thorium(IV) using W/O microemulsion / S. Gao, X. H. Shen, Q. D. Chen, H. C. Gao // *Sci. China Chem.* – 2012. – Vol. 55. – P. 1712-1718
17. Милуков, В. А. Органическая химия элементного фосфора / В. А. Милуков, Ю. Г. Будникова, О. Г. Синяшин // *Успехи химии*. – 2005. – Т. 74. – С. 859-885.
18. Яхваров, Д. Г. Электрохимические реакции белого фосфора / Д. Г. Яхваров, Е. В. Горбачук, Р. М. Кагиров, О. Г. Синяшин // *Изв. АН. Сер.хим.* – 2012. – № 7. – С. 1285-1298.

19. Peruzzini, M. Coordination chemistry and functionalization of white phosphorus via transition metal complexes / M. Peruzzini, L. Gonsalvia, A. Romerosa // *Chem. Soc. Rev.* – 2005. – Vol. 34. – P. 1038-1047.
20. Caporali, M. P₄ Activation by late-transition metal complexes / M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini // *Chem. Rev.* – 2010. – Vol. 110. – № 7. – P. 4178-4235.
21. Caporali, M. Benign chlorine-free approaches to organophosphorus compounds / M. Caporali, M. Serrano-Ruiz, M. Peruzzini. – Ch. 3 in *Chemistry Beyond Chlorine*, Tundo P., et al. (eds.) Springer, 2016. – 97-136 p.
22. Gusarova, N. K. Novel general halogen-free methodology for the synthesis of organophosphorus compounds / N. K. Gusarova, S. N. Arbuzova, B. A. Trofimov // *Pure Appl Chem* – 2012. – Vol. – 84. – P. 439–459.
23. Trofimov, B. A. Elemental phosphorus in strongly basic media as phosphorylating reagent: a dawn of halogen-free ‘green’ organophosphorus chemistry / B. A. Trofimov, N. K. Gusarova // *Mendeleev Commun.* – 2009. – Vol. 19. – P. 295-302.
24. Кукушкин, Ю. Н. Диметилсульфоксид - важнейший апротонный растворитель / Ю. Н. Кукушкин // *Соросовский образоват. ж.* – 1997. – № 9. – С. 54-59.
25. Трофимов, Б. А. Системы элементный фосфор - сильные основания в синтезе фосфорорганических соединений / Б. А. Трофимов, Т. Н. Рахматулина, Н. К. Гусарова, С. Ф. Малышева // *Успехи химии.* – 1991. – Т. 60. – № 12. – С. 2619-2632.
26. Trofimov, B. A. Elemental phosphorus in strongly basic media as phosphorylating reagent: a dawn of halogen-free ‘green’ organophosphorus chemistry / B. A. Trofimov, N. K. Gusarova // *Mendeleev Commun.* – 2009. – Vol. 19. – P. 295-302.
27. Trofimov, B. A. Superbase-Induced Generation of Phosphide and Phosphinite Ions as Applied in Organic Synthesis / B. A. Trofimov, N. K. Gusarova, S. F. Malysheva, T. N. Rakhmatulina, M. G. Voronkov, V. I. Dmitriev, S. I.

- Shaikhudinova // Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. – 1991. – Vol. 55. – P. 271-274.
28. Гусарова, Н. К. Реакции элементарного фосфора и фосфина с электрофилами в сверхосновных системах. XIII. Фосфорилирование фенилацетилена активными модификациями элементарного фосфора / Н. К. Гусарова, Б. Г. Сухов, С. Ф. Малышева, Т. И. Казанцева, Ю. В. Сметанников, Н. П. Тарасова, В. А. Куимов, Б.А. Трофимов // ЖОХ. – 2001. – Т. 71. – № 5. – С. 768-770.
29. Трофимов, Б. А. Фосфорилирование ацетилена элементарным фосфором в системе КОН-ДМСО / Б. А. Трофимов, С. Ф. Малышева, А. В. Артемьев, Н. А. Белогорлова, Л. В. Клыба, Н. К. Гусарова // ЖОХ. – 2014. – Т. 84. – № 12. – С. 1983-1986.
30. Арбузова, С. Н. Реакция красного фосфора с электрофилами в сверхосновных системах. VIII. Реакция красного фосфора и фосфина с арилалкенами / С. Н. Арбузова, Н. К. Гусарова, С. Ф. Малышева, Л. Брандсма, А. И. Албанов, Б. А. Трофимов // ЖОХ. – 1996. – Т. 66. – № 1. – С. 56-60.
31. Казанцева, Т. И. Синтез фосфинов и фосфиноксидов на основе белого фосфора в сверхосновных системах : автореф. дис. канд. хим. наук. : 02.00.08 / Казанцева Татьяна Ивановна. – Иркутск, 2002. – 21 с.
32. Малышева, С. Ф. Реакции элементарного фосфора и фосфина с электрофилами в сверхосновных системах. XIX Формирование С-Р связи с участием элементарного фосфора при микроволновом содействии / С. Ф. Малышева, Н. К. Гусарова, В. А. Куимов, Б. Г. Сухов, А. А. Кудрявцев, О. Г. Синяшин, Ю. Г. Будникова, З. П. Пай, А. Г. Толстиков, Б. А. Трофимов // ЖОХ. – 2007. – Т. 77. – № 3. – С. 449-454.
33. Гусарова, Н. К. Реакции элементарного фосфора и фосфина с электрофилами в сверхосновных системах. XIV. Фосфорилирование 2-винилнафталина элементарным фосфором и фосфинами в системе КОН – ДМСО / Н. К. Гусарова, С. И. Шайхудинова, Т. И. Казанцева, С. Ф. Малышева, Б. Г.

- Сухов, Н. А. Белогорлова, В. И. Дмитриев, Б. А. Трофимов // ЖОХ. – 2002. – Т. 72. – № 3. – С. 399-402.
34. Трофимов, Б. А. Реакции элементарного фосфора с электрофилами в сверхосновных системах. XVII. Фосфорилирование арилалкенов активными модификациями элементарного фосфора / Б. А. Трофимов, Н. К. Гусарова, С. Ф. Малышева, В. А. Куимов, Б. Г. Сухов, С. И. Шайхудинова, Н. П. Тарасова, Ю. В. Сметанников, О. Г. Синяшин, Ю. Г. Будникова, Т. И. Казанцева, В. И. Смирнов // ЖОХ. – 2005. – Т. 75. – № 9. – С. 1439-1444.
 35. Trofimov, B. A. A one-pot synthesis of a branched tertiary phosphine oxide from red phosphorus and 1-(*tert*-butyl)-4-vinylbenzene in KOH-DMSO: an unusually facile addition of P-centered nucleophiles to a weakly electrophilic double bond / B. A. Trofimov, S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, V. A. Kuimov, N. A. Belogorlova, B. G. Sukhov // Tetrahedron Letters – 2008. – Vol. 49. – № 21. – P. 3480-3483.
 36. Gusarova, N. K. Reaction of red phosphorus with 4-methoxystyrene in KOH-DMSO: one-pot synthesis of tris[2-(4-methoxyphenyl)ethyl]phosphane oxide / N. K. Gusarova, S. F. Malysheva, N. A. Belogorlova, A. V. Artem'ev, V. A. Kuimov, B. A. Trofimov // Phosphorus Sulfur and Silicon. – 2011. – Vol. 1 – P. 98-104.
 37. Artem'ev, A. V. A short-cut to tris[2-(4-hydroxyphenyl)ethyl]phosphine oxide and 2-(4-hydroxyphenyl)ethylphosphinic acid *via* reaction of elemental phosphorus with 4-*tert*-butoxystyrene / A. V. Artem'ev, N. K. Gusarova, A. O. Korocheva, S. F. Malysheva, Y. V. Gatilov, B. A. Trofimov // Mendeleev Commun. – 2014. – Vol. 24. – P. 29-31.
 38. Корочева, А. О. Новые ароматические и гетероароматические электрофилы в реакциях прямого фосфорилирования элементарным фосфором в сверхосновных системах: автореф. дис. канд. хим. наук. : 02.00.08 / Корочева Анастасия Олеговна. – Иркутск, 2014. – 60 с.
 39. Artem'ev, A. V. The direct phosphorylation of 2-, 3-, and 4-methylstyrenes and 2,4,6-trimethylstyrene with elemental phosphorus *via* Trofimov–Gusarova

- reaction / A. V. Artem'ev, A. O. Korocheva, A. V. Vashchenko, V. I. Smirnov, S. F. Malysheva // Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. – 2014. – Vol. 190. – P.1455-1463
40. Malysheva, S. F. Reaction of red phosphorus with Allylbenzene in superbasic system KOH-DMSO / S. F. Malysheva, N. A. Belogorlova, N. K. Gusarova, A. V. Artem'ev, A. I. Albanov, B. A. Trofimov // Phosphorus Sulfur and Silicon. – 2011. – P. 1688-1693.
41. Малышева, С. Ф. Синтез 1-метил-2-фенилэтилфосфонистой и бис(1-метил-2-фенилэтил)фосфиновой кислот из красного фосфора и аллилбензола / С. Ф. Малышева, Н. А. Белогорлова, А. В. Артемьев, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов // ЖОХ. – 2011. – Т. 81. – № 1. – С. 144-146.
42. Малышева, С. Ф. Синтез 1-метил-2-(метоксиарил)этилфосфиновых кислот из красного фосфора и аллилметоксибензолов / С. Ф. Малышева, В. А. Куимов, А. В. Артемьев, Н. А. Белогорлова, А. И. Албанов, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов // Изв. АН. Сер. хим. – 2012. – № 9. – С. 1771-1775.
43. Куимов, В. А. Микроволновый синтез вторичных фосфинов и фосфиноксидов из элементного фосфора и аллилметоксибензолов в системе КОН-ДМСО / В. А. Куимов, С. Ф. Малышева, А. В. Артемьев, С. О. Кенжетаева, Н. А. Белогорлова, Т. Н. Комарова, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов // ЖОХ. – 2014. – Т. 50. – №. 10. – С. 1456-1459.
44. Артемьев, А. В. Прямое фосфорилирование β -алкилстиролов элементарным фосфором в условиях реакции Трофимова-Гусаровой / А. В. Артемьев, С. Ф. Малышева, А. О. Корочева, С. В. Федоров // ЖОрХ. – 2013. – Т. 49. – № 12. – С. 1857-1858.
45. Artem'ev, A. V. One-pot halogen-free synthesis of 2,3-dihydro-1*H*-inden-2-ylphosphinic acid from 1*H*-indene and elemental phosphorus via Trofimov-Gusarova reaction / A. V. Artem'ev, S. F. Malysheva, A. O. Korocheva, I. Yu. Bagryanskaya // Heteroatom Chem. – 2012. – Vol. 23. – № 6. – P. 568-573.
46. Трофимов, Б. А. Реакции красного фосфора и фосфина с электрофилами в сверхосновных системах X. Фосфорилирование 2-винилпиридина

- элементным фосфором и фосфином в системе КОН – ДМСО / Б. А. Трофимов, С. И. Шайхудинова, В. И. Дмитриев, К. В. Непомнящих, Т. И. Казанцева, Н. К. Гусарова // ЖОХ. – 2000. – Т. 70. – № 1. – С. 43-48.
47. Гусарова, Н. К. Реакция винилпиридинов с активными модификациями элементного фосфора в системе КОН-ДМСО / Н. К. Гусарова, С. И. Шайхудинова, Т. И. Казанцева, Б. Г. Сухов, В. И. Дмитриев, Л. М. Синеговская, Ю. В. Сметанников, Н. П. Тарасова, Б. А. Трофимов // ХГС. – 2001. – № 5. – С. 628-632.
 48. Гусарова, Н. К. Первый пример микроволновой активации элементного фосфора в реакции с 2-винилпиридином / Н. К. Гусарова, С. Н. Арбузова, М. В. Богданова, Д. В. Павлов, Т. Н. Комарова, Б. А. Трофимов // ЖОХ. – 2005. – Т. 75. – № 11. – С. 1929-1930.
 49. Гусарова, Н. К. Реакции элементного фосфора с электрофилами в сверхосновных системах. V. Реакция красного фосфора с винилпиридинами и ее ультразвуковая активация / Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов, С. Ф. Малышева, С. Н. Арбузова, С. И. Шайхудинова, В. И. Дмитриев, А. В. Полубенцев, А. И. Албанов // ЖОХ. – 1993. – Т. 63. – № 1. – С. 53-59.
 50. Trofimov, B. A. Expedient one-pot organometallics-free synthesis of tris(2-pyridyl)phosphine from 2-bromopyridine and elemental phosphorus / B. A. Trofimov, A. V. Artem'ev, S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, N. A. Belogorlova, A. O. Korocheva, Yu. V. Gatilov, V. I. Mamatyuk // Tetrahedron Lett. – 2012. – Vol. 53. – № 19. – P. 2424-2427.
 51. Trofimov, B. A. Tris(2-pyridyl)phosphine: a straightforward microwave-assisted synthesis from 2-bromopyridine and red phosphorus and coordination with cobalt(II) / B. A. Trofimov, A. V. Artem'ev, S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, N. A. Belogorlova, A. O. Korocheva, O. N. Kazeva, G. G. Alexandrov, O. A. Dyachenko // Mendeleev Commun. – 2012. – Vol. 22. – № 4. – P. 187-188.
 52. Kuimov, V. A. The reaction of red phosphorus with 1-bromonaphthalene in the KOH-DMSO system: synthesis of tri(1-naphthyl)phosphane / V. A. Kuimov, S.

- F. Malysheva, N. K. Gusarova, T. I. Vakul'skaya, S. S. Khutsishvili, B. A. Trofimov // *Heteroatom Chem.* – 2011. – Vol. 22. – № 2. – P. 198-203.
53. Swarts, J. E. Reactions of halotoluenes with potassium diphenylphosphide. Evidence for a thermally induced aromatic SRN1 reaction / J.E. Swarts, J.F. Bunnett // *J. Org. Chem.* – 1979. – Vol. 44. – P. 340-346.
54. Bunnett, J. F. Photostimulated condensation of aryl iodides with potassium dialkyl phosphites to form dialkyl arylphosphonates / J. F. Bunnett, X. Creary // *J. Org. Chem.* – 1974. – Vol. 39. – P. 3612-3614.
55. Symons, M. C. R. Unstable intermediates. Part CLXIII. Methyl radical anion adducts: radiation effects on dimethyl sulphoxide, dimethyl sulphone, and their solutions in water and methanol / M. C. R. Symons // *J Chem Soc, Perkin II.* – 1976. – № 8. – P. 908-915.
56. Annunziata, A. Determination of Rate Constants for the Reaction of Aryl Radicals with Enolate Ions / A. Annunziata, C. Galli, M. Marinelli, T. Pau // *Eur. J. Org. Chem.* – 2001. – P. 1323-1329.
57. Øpstad, Ch. L. Formation of DMSO and DMF radicals with minute amounts of base / Ch. L. Øpstad, T.-B. Melø, H.-R. Sliwka, V. Partali // *Tetrahedron.* – 2009. – Vol. 65. – P. 7616-7619.
58. Todres, Z. V. Organic Ion Radicals: Chemistry and Applications / Z.V. Todres. – (Columbus, Ohio). Marcel Dekker, Inc.: New York and Basel., 2003. – 444 p.
59. Jolly, W. L. Methylphosphine / W. L. Jolly. // *Inorg. Synth.* – 1968. – Vol. 11. – P. 124-126
60. Jolly, W.L. Dimethylphosphine / W.L. Jolly. // *Inorg. Syn.* – 1968. – Vol. 11. – P. 126-128.
61. Langhans, K.-P. Synthese primärer und sekundärer Phosphane durch selektive Alkylierung von PH_3 unter Phasentransferbedingungen / K.P.Langhans, O.Stelzer, J.Svara, N.Weferling. // *Z. Naturforsch.* – 1990. – B45. – P. 203-211
62. Трофимов, Б. А. Реакции элементного фосфора с электрофилами в сверхосновных системах. XVI. Фосфорилирование бензилхлорида элементарным фосфором и фосфином / Б. А. Трофимов, Н. К. Гусарова, С. Ф.

- Малышева, С. И. Шайхудинова, Н. А. Белогорлова, Т. И. Казанцева, Б. Г. Сухов, Г. В. Плотникова // ЖОХ. – 2005. – Т. 75. – №. 5. – С. 724-728.
63. Stelzer, O. Process for the preparation of tertiary phosphines / O. Stelzer, K. P. Langhans, N. Weferling // US Patent 5268479 A, 1992.
 64. Herd, O. Ein neuer Syntheseweg für wasserlösliche sekundäre und tertiäre Phosphane mit sulfonierten aromatischen Resten - Kristallstruktur von $P(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{K})_3 \cdot \text{KCl} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ / O. Herd, A. Hessler, K.P. Langhans, O. Stelzer // J. Organomet. Chem. – 1994. – Vol. 475. – P. 99-111.
 65. March, J. Advanced organic chemistry - reactions, mechanism and structure, 3 aufl. / J. March. – New York : Wiley Interscience, 1985. – 576 p.
 66. Herd, O. A New Route to Water-Soluble Phosphanes with para-Sulfonated Phenyl Substituents. Crystal Structure of $P(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-SO}_3\text{K})_3 \cdot \text{KCl} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ / O. Herd, K.P. Langhans, O. Stelzer, N. Weferling, W.S. Sheldrick // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1993. – Vol. 32. – №7. – P. 1058-1059.
 67. Trofimov, B. A. The reaction of 2-bromopyridine with PH_3/H_2 system in the KOH/DMSO suspension: a short route to tris(2-pyridyl)phosphine / B. A. Trofimov, N. K. Gusarova, A. V. Artem'ev, S. F. Malysheva, N. A. Belogorlova, A. O. Korocheva // Heteroatom Chem. – 2012. – Vol. 23. – № 4. – P. 411-414.
 68. Rauhut, M. M. The Cyanoethylation of Phosphine and Phenylphosphine / M. M. Rauhut, I. Hechenbleikner, H. A. Currier, F. C. Schaefer, V. P. Wystrach // J. Am. Chem. Soc. – 1959. – Vol. 81. – P. 1103-1107.
 69. King, R. B. New polyphosphines containing various combinations of primary, secondary, and tertiary phosphorus atoms / R. B. King, J. C. Cloyd. // Z. Naturforsch. – 1972. – B27. – P. 1432-1434.
 70. King, R. B. Syntheses and properties of novel polyphosphines containing various combinations of primary, secondary, and tertiary phosphorus atoms / R. B. King, J. C. Cloyd, P. N. Kapoor // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. – 1973. – P. 2226-2229.
 71. Gusarova, N. K. Nucleophilic addition of phosphine to 1-(*tert*-butyl)-4-vinylbenzene: a short-cut to bulky secondary and tertiary phosphines and their chalcogenides / N. K. Gusarova, S. F. Malysheva, V. A. Kuimov, N. A.

- Belogorlova, V. L. Mikhailenko, B. A. Trofimov // *Mendeleev Commun.* – 2008. – Vol. 18. – P. 260-261.
72. Malysheva, S. F. Superbase-assisted addition of phosphine to 1-methoxy-4-vinylbenzene: toward a rare family of organic phosphines / S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, A. V. Artem'ev, N. A. Belogorlova, V. I. Smirnov, V. A. Shagun, V. A. Kuimov, B. A. Trofimov // *Synth. Commun.* – 2012. – Vol. 42. – № 11. – P. 1685-1694.
73. Trofimov, B. A. Hetarylethenes. A convenient synthesis of bis(2-arylalkyl)- and bis(2-hetaralkyl)phosphines / B. A. Trofimov, L. Brandsma, S. N. Arbuzova, S. F. Malysheva, N. K. Gusarova // *Tetrahedron Lett.* 1994. – Vol. 35. – № 41. – P. 7647-7650.
74. Артемьев, А. В. Нуклеофильное присоединение фосфина к 4-хлорстиролам в системе КОН-ДМСО / А. В. Артемьев, С. Ф. Малышева, Н. К. Гусарова, А. О. Корочева, Л. В. Тимохина, Б. А. Трофимов / *Изв. АН Серия хим.* – 2013. – Т. 62. – № 11. – С. 2495-2497.
75. Гусарова, Н. К. Реакции красного фосфора и фосфина с электрофилами в сверхосновных системах. IX. Присоединение фосфина к винилпиридинам в системе КОН – ДМСО / Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов, С. Ф. Малышева, С. И. Шайхудинова, Н. А. Белогорлова, С. Н. Арбузова, К. В. Непомнящих, В. И. Дмитриев. // *ЖОХ.* – 1997. – Т. 67 – №. 1. – С. 70-76.
76. Трофимов, Б. А. Пример селективного синтеза вторичного фосфина присоединением фосфина к электрофилу / Б. А. Трофимов, С. Н. Арбузова, С. Ф. Малышева, Л. Брандсма, Н. К. Гусарова // *ЖОХ.* – 1994. – Т. 64. – №. 9. – С. 1572-1573.
77. Artem'ev, A. V. Synthesis of tris[2-(2-furyl)ethyl]phosphine its chalcogenides and Pd^{II} complex / A. V. Artem'ev, N. K. Gusarova, A. O. Sutyrina, Y. V. Gatilov, B. A. Trofimov // *Mendeleev Commun.* – 2016. – Vol. 26. – P. 314-316.
78. Gusarova, N. K. Reaction of phosphine with allylbenzene in the KOH–DMSO system: regioselective synthesis of (1-phenylprop-2-yl)phosphine and bis(1-phenylprop-2-yl)phosphine / N. K. Gusarova, S. F. Malysheva, A. V. Artem'ev,

- N. A. Belogorlova, A. I. Albanov, B. A. Trofimov // *Mendeleev Commun.* – 2010. – Vol. 20. – P. 275-276.
79. Artem'ev, A. V. Reaction of elemental phosphorus with α -methylstyrenes: one-pot synthesis of secondary and tertiary phosphines, prospective bulky ligands for Pd(II) catalysts / A. V. Artem'ev, S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, N. A. Belogorlova, B. G. Sukhov, A. O. Sutyryna, E. A. Matveeva, S. F. Vasilevsky, A. I. Govdi, Y. V. Gatilov, A. I. Albanov, B. A. Trofimov // *Tetrahedron.* – 2016. – Vol. 72. – P. 443-450.
80. Артемьев, А. В. Однореакторный микроволновый синтез вторичного и третичного фосфинов из элементарного фосфора и α -метилстирола / А. В. Артемьев, С. Ф. Малышева, Е. А. Матвеева, Н. А. Белогорлова, А. О. Сутырина // Спб.: Изд-во ВВМ. – 2016. – С. 48-49.
81. Артемьев, А. В. Прямое фосфорилирование 2,4-дифенил-4-метил-1-пентена элементарным фосфором: синтез фосфорорганических соединений с объемными заместителями. Тезисы докладов кластера конференций по органической химии "ОргХим-2016" / А. В. Артемьев, А. О. Сутырина, Е. А. Матвеева // Спб.: Изд-во ВВМ. – 2016. – С. 47-48.
82. Artem'ev, A. V. Unexpected formation of 1,4-diphenylbutylphosphinic acid from 1,4-diphenyl-1,3-butadiene and elemental phosphorus via the Trofimov-Gusarova reaction / A. V. Artem'ev, A. O. Sutyryna, E. A. Matveeva, A. I. Albanov, L. V. Klyba // *Mendeleev Commun.* – 2017. – Vol. 27. – P. 137-138.
83. Артемьев, А. В. Первый пример прямого фосфорилирования винилсиланов элементарным фосфором в сверхосновной среде / А. В. Артемьев, Н. К. Гусарова, А. О. Корочева, Е. А. Матвеева, Б. А. Трофимов // *ЖОХ.* – 2015. – Т. 85. – №. 10. – С. 1745-1747.
84. Deprèle, S. Triethylborane-Initiated Room Temperature Radical Addition of Hypophosphites to Olefins: Synthesis of Monosubstituted Phosphinic Acids and Esters / S. Deprèle, J.-L. Montchamp // *J. Org. Chem.* – 2001. – Vol. 66. – P. 6745-6755.

85. Куимов, В. А. Реакция 9-бромантрацена с красным фосфором в системе КОН-ДМСО / В. А. Куимов, Е. А. Матвеева, А. А. Тележкин, С. Ф. Малышева, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов // ЖОрХ. – 2016. – Т. 52. – С. 1064-1066.
86. Rigaudy, J. Competition entre substitution nucleophile et reduction chez les bromo-9 anthracenes dans l'action des anions phenate et methylete: Application à la mono-deutériation spécifique en méso en série anthracénique / J. Rigaudy, A. M. Seuleiman, N. K. Cuong // Tetrahedron. – 1982. – Vol. 38. – P. 3157-3161.
87. Tempesti, T. C. Synthesis of α,α -diaryl nitriles by radical nucleophilic substitution / T. C. Tempesti, A. B. Pierini, M. T. Baumgartner // New J. Chem. – 2012. – Vol. 36. – P. 597-602.
88. Khurana, J. M. Facile reductive dehalogenation of organic halides with nickel boride at ambient temperature / J. M. Khurana, S. Kumar, B. Nand // Can. J. Chem. – 2008. – Vol. 86. – 1052-1054.
89. Lin, R. Self-assembly, structures, and solution dynamics of emissive silver metallacycles and helices / R. Lin, J. H. K. Yip // Inorg. Chem. – 2006. – Vol. 45. – P. 4423-4430.
90. Yip, J. H. K. A Luminescent Gold Ring That Flips Like Cyclohexane / J. H. K. Yip, J. Prabhavathy // Angew. Chem. Int. Ed. – 2001. – Vol. 40. – P. 2159-2161.
91. Schwab, G. Syntheses and Structures of 9-Bromo-10-diphenylphosphanyl anthracene and its Oxidation Products / G. Schwab, D. Stern, D. Leusser, D. Stalke // Z. Naturforsch. – 2007. – 62b. – P. 711-716.
92. Wesemann, J. Phosphorus derivatives of anthracene and their dimers / J. Wesemann, P. G. Jones, D. Schomburg, L. Heuer, R. Schmutzler // Chem. Ber. – 1992. – Vol. 125. – P. 2187-2197.
93. Pramanik, M. Anthracene-bisphosphonate based novel fluorescent organic nanoparticles explored as apoptosis inducers of cancer cells / M. Pramanik, N. Chatterjee, S. Das, S. K. Das, A. Bhaumik // Chem. Commun. – 2013. – Vol. 49. – P. 9461-9463.

94. Keller, J. One-Pot Syntheses of Sterically Shielded Phosphorus Ligands by Selective Stepwise Nucleophilic Substitution at Triphenyl Phosphite / J. Keller, C. Schlierf, C. Nolte, P. Mayer, B. F. Straub // *Synthesis*. – 2006. – P. 354-365.
95. Кабачник, М. М. Катализируемое палладием арилирование 0,0-диалкилфосфитов в условиях межфазного катализа / М. М. Кабачник, М. Д. Солнцева, В. В. Измер, З. С. Новикова, И. П. Белецкая // *ЖОрХ*. – 1998. – Т. 34. – С. 106-111.
96. Kalek, M. Efficient synthesis of mono- and diarylphosphinic acids: a microwave-assisted palladium-catalyzed cross-coupling of aryl halides with phosphinate / M. Kalek, J. Stawinski // *Tetrahedron*. – 2009. – Vol. 65. – 10406-10412.
97. Yakhvarov, D. New Dinuclear Nickel(II) Complexes: Synthesis, Structure, Electrochemical, and Magnetic Properties / D. Yakhvarov, E. Trofimova, O. Sinyashin, O. Kataeva, Yu. Budnikova, P. Loennecke, E. Hey-Hawkins, A. Petr, Yu. Krupskaya, V. Kataev, R. Klingeler, B. Buechner // *Inorg. Chem.* – 2011. – Vol. – 50. – P. 4553-4558.
98. Yakhvarov, D. G. First neutral dinuclear cobalt complex formed by bridging [μ -O₂P(H)R][–] ligands: synthesis, X-ray crystal structure and quantum-chemical study / D. G. Yakhvarov, E. A. Trofimova, A. B. Dobrynin, T. P. Gerasimova, S. A. Katsyuba, O. G. Sinyashin // *Mendeleev Commun.* – 2015. – Vol. 25. – P. 27-28.
99. Hu, J. Synthesis and Electronic Spectroscopy of Luminescent Cyclometalated Platinum–Anthracenyl Complexes / J. Hu, R. Lin, J. H. K. Yip, K.-Y. Wong, D.-L. Ma, J. J. Vittal // *Organometallics*. – 2007. – Vol. 26. – P. 6533-6543.
100. Слитиков, П. В. Современный этап развития химии фосфорсодержащих производных антрацена / П. В. Слитиков, А. В. Петров, Е. Н. Расапкина, Э. Е. Нифантьев // *ЖОХ*. – 2010. – Т. 80. – №. 1. – С. 73-104.
101. Jiang, Z. Red-Light-Controllable Liquid-Crystal Soft Actuators via Low-Power Excited Upconversion Based on Triplet–Triplet Annihilation / Z. Jiang, M. Xu, F. Li, Y. Yu. // *JACS*. – 2013. – Vol. 135. – P. 16446-16453.

102. Li, J. Structures and luminescence properties of diethyldithiocarbamate-bridged polynuclear gold(I) cluster complexes with diphosphine/triophosphine / J. Li, X.-F. Zhu, L.-Y. Zhang, Z.-N. Chen // RSC Adv. – 2015. – Vol. 5. – P. 34992-34998.
103. Kuimov, V. A. Reaction of 1-bromonaphthalene with PH_3 in the t-BuOK/DMSO system: PCl_3 -free synthesis of di(1-naphthyl)phosphine and its oxide / V. A. Kuimov, E. A. Matveeva, S. S. Khutsishvili, T. I. Vakul'skaya, L. M. Sinegovskaya, S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov // Tetrahedron. – 2017. – Vol. 73. – P. 4723-4729.
104. Матвеева, Е. А. Синтез ди- и три(1-нафтил)фосфинов из 1-бромнафталина и красного фосфора в условиях реакции Трофимова-Гусаровой. Международный юбилейный конгресс, посвященный 60-летию Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН «Фаворский-2017» / Е. А. Матвеева, В. А. Куимов, С. Ф. Малышева. – Иркутск. – 2017. – С. 168.
105. Bradshaw, J. S. Reaction of bromonaphthalene with potassium tert-butoxide and tert-butyl alcohol in dimethyl sulfoxide / J. S. Bradshaw, R. H. Halws // J. Org. Chem. – 1971. – Vol. 36. – P. 318-322.
106. Herring, P. Paramagnetic centers in particulate formed from the oxidative pyrolysis of 1-methylnaphthalene in the presence of $\text{Fe(III)}_2\text{O}_3$ nanoparticles / P. Herring, L. Khachatryan, S. Lomnicki, B. Dellinger // Combust Flame. – 2013. – Vol. 160. – P. 2996-3003.
107. Matsumura, K. Synthesis and Application of Chiral Phospholane Ligands Bearing a Sterically and Electrically Adjustable Moiety / K. Matsumura, H. Shimizu, T. Saito, H. Kumobayashi // Adv. Synth. Catal. – 2003. – Vol. 345. – P. 180-184.
108. Hobbs, C. F. Asymmetric hydroformylation of vinyl acetate with DIOP-type ligands C. F. Hobbs, W. S. Knowles // J. Org. Chem. – 1981. – Vol. 46. – P. 4422-4427.
109. Crofts, P. C. The reaction of pyrophosphoryl chloride with grignard reagents / P. C. Crofts, I. M. Downie, K. Williamson // J. Chem. Soc. – 1964. – P. 1240-1244.
110. Budzelaar, P. H. M. Reductive cleavage of the carbon-phosphorus bond with alkali metals. I. Cleavage of functionalised triphenylphosphines; formation of

- secondary and primary phosphines / P. H. M. Budzelaar, J. A. van Doorn, N. Meijboom // *Trav. Chim. Pays-Bas.* – 1991. – Vol. 110. – P. 420-432.
111. Qin, L. Heck reaction of aliphatic olefins and aryl halides / L. Qin, H. Hirao, J. R. Zhou // *Chem. Commun.* – 2013. – Vol. 49. – P. 10236-10238
 112. Franzoni, I. Chiral monodentate phosphine ligands for the enantioselective α - and γ -arylation of aldehydes / I. Franzoni, L. Guenee, C. Mazet // *Tetrahedron.* – 2014. – Vol. 70. – P. 4181-4190.
 113. Kawato, Y. Enantioselective Bromocyclization of Allylic Amides Catalyzed by BINAP Derivatives / Y. Kawato, A. Kubota, H. Ono, H. Egami, Y. Hamashima // *Org. Lett.* – 2015. – Vol. 17. – P. 1244-1247.
 114. Kamer, P. C. J. Phosphorus(III) ligands in homogeneous catalysis: design and synthesis / P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen // Wiley-VCH, Chichester. – 2012. – P. 566.
 115. Nell, B. P. Synthesis, reactivity, and coordination chemistry of secondary phosphines / B. P. Nell, D. R. Tyler // *Coord. Chem. Rev.* – 2014. – Vol. 279. – P. 23-42.
 116. Murphy, P. J. Organophosphorus Reagents / P. J. Murphy // Oxford University Press. – 2004. – P. 289.
 117. Quin, L. D. A Guide to Organophosphorus Chemistry / L. D. Quin // Wiley-VCH, USA. – 2000. – P. 408.
 118. Mo, L. Palladacycle-Catalyzed Methylenecyclopropanation of Bicyclic Alkenes with Propiolates / L. Mo, T. Yuan, C. H. Ding, L. X. Dai, X. L. Hou // *J. Org. Chem.* – 2013. – Vol. 78. – P. 11470-11476.
 119. Wu, H. Tri(1-naphthyl)phosphine. In *e-EROS encyclopedia of reagents for organic synthesis* [Online] / H. Wu, J. Chen // Wiley-VCH. – 2009. – P. 4.
 120. Qin, C. The palladium-catalyzed addition of aryl- and heteroarylboronic acids to aldehydes / C. Qin, H. Wu, J. Cheng, X. Chen, M. Liu, W. Zhang, W. Su, J. Ding // *J. Org. Chem.* – 2007. – Vol. 72. – P. 4102-4107.

121. Zhao, H. Recyclable and reusable Pd(OAc)₂/P(1-Nap)₃/[bmim][PF₆]/H₂O system for the addition of arylboronic acids to aldehydes / H. Zhao, M. Cheng, T. Zhang, M. Cai // J. Organomet. Chem. – 2015. – Vol. 777. – P. 50-56.
122. Desroches, J. Racemic and enantioselective metal-catalyzed synthesis of SF₅-containing diarylmethanols / J. Desroches, A. Tremblay, J.-F. Paquin // Org. Biomol. Chem. – 2016. – Vol. 14 – P. 8764-8780.
123. Hoen, R. Enantioselective synthesis of β²-amino acids using rhodium-catalyzed hydrogenation / R. Hoen, T. Tiemersma-Wegman, B. Procuranti, L. Lefort, J. G. de Vries, A. J. Minnaard, B. L. Feringa // Org. Biomol. Chem. – 2007. – Vol. 5. – P. 267-275.
124. Dabbawala, A. A. Selective hydroformylation of 1-hexene to branched aldehydes using rhodium complex of modified bulky phosphine and phosphite ligands / A. A. Dabbawala, R. V. Jasra, H. C. Bajaj // Catal. Commun. – 2011. – Vol. 12. – P. 403-407.
125. Dabbawala, A. A. Regioselective hydroformylation of vinyl acetate catalyzed by rhodium complex of naphthyl-based monodentate bulky phosphine and phosphite ligands / A. A. Dabbawala, H. C. Bajaj, G. V. S. Rao, S. H. R. Abdi // Appl. Catal. A: Gen. – 2012. – Vol. 419. – P. 185-193.
126. Onodera, G. Stereoselective synthesis of either (*E*)- or (*Z*)-silyl enol ether from the same acyclic α,β-unsaturated ketone using cationic rhodium complex-catalyzed 1,4-hydrosilylation / G. Onodera, R. Hachisuka, T. Noguchi, H. Miura, T. Hashimoto, R. Takeuchi // Tetrahedron Lett. – 2014. – Vol. 55. – P. 310-313.
127. Greb, L. Metal-free catalytic olefin hydrogenation: low-temperature H₂ activation by frustrated lewis pairs / L. Greb, P. Oña-Burgos, B. Schirmer, S. Grimme, D. W. Stephan, J. Paradies // Angew. Chem. Int. Ed. – 2102. – Vol. 51. – P. 10164-10168.
128. Hobbollahi, E. Structural and photophysical characterization of gold(I) complexes bearing naphthyl chromophores / E. Hobbollahi, M. List, G. Redhammer, M. Zabel, U. Monkowius // Inorg. Chem. Commun. – 2016. – Vol. 65. – P. 24-27.

129. Ogutu, H. (Acetylacetonato- k^2O,O')carbonyl- [tris(naphthalen-1-yl)phosphane- κP]- rhodium(I) acetone hemisolvate / H. Ogutu, R. Meijboom // *Acta Cryst.* – 2012. – E68. – P. m394.
130. Davis, W. L. Di- μ -chlorido-bis({8-[bis(naphthalen-1-yl)phosphanyl]- naphthalen-1-yl- κ^2C^1,P }- palladium(II)) dichloromethane disolvate / W. L. Davis, A. Muller // *Acta Cryst.* – 2012. – E68. – P. m1565-m.1566.
131. Cullen, W. R. Naphthyne: Osmium and Ruthenium Cluster Derivatives / W. R. Cullen, S. J. Rettig, T. C. Zheng // *Organometallics.* – 1995. – Vol. 14. – P. 1466-1470.
132. Biglova, Yu. N. Acrylate and methacrylate derivatives of fullerenes as electron-selective buffer layer materials for inverted organic solar / Yu. N. Biglova, D. K. Susarova, A. F. Akbulatov, A. G. Mustafin, P. A. Troshin, M. S. Miftakhov // *Mendeleev Commun.* – 2015. – Vol. 25. – P. 348-349.
133. Ma, W. Quantification of Nano- and Mesoscale Phase Separation and Relation to Donor and Acceptor Quantum Efficiency, J_{sc} , and FF in Polymer: Fullerene Solar Cells / W. Ma, J. R. Tumbleston, L. Ye, C. Wang, J. Hou, H. Ade // *Adv. Mater.* – 2014. – Vol. 26. – P. 4234-4241.
134. Cataldo, F. Medicinal Chemistry and Pharmacological Potential of Fullerenes and Carbon Nanotubes / F. Cataldo, T. Da Ros // Springer, 2008. – 408 p.
135. Melnikova, N. B. / Influence of Cu^{2+} ions on monolayer stability in an aqueous subphase and vesicle self-organization on the basis of the phosphorylated methanofullerene –lecithin system // N. B. Melnikova, N. V. Gubanova, M. V. Kulikov, I.A. Nuretdinov, V. P. Gubskaya, L. Sh. Berezhnaya and A. D. Zorin // *Mendeleev. Commun.* – 2004. – Vol. 14. – P. 225-227.
136. Tzirakis, M. D. Radical Reactions of Fullerenes: From Synthetic Organic Chemistry to Materials Science and Biology / M. D Tzirakis, M. Orfanopoulos // *Chem. Rev.* – 2013. – Vol. 113. – P. 5262-5321.
137. Yurkova, A. A. Arbuzov chemistry with chlorofullerene $C_{60}Cl_6$: a powerful method for selective synthesis of highly functionalized [60]fullerene derivatives / A. A. Yurkova, E. A. Khakina, S. I. Troyanov, A. Chernyak, L. Shmygleva, A. S.

- Peregudov, V. M. Martynenko, Yu. A. Dobrovolskiy, P. A. Troshin // Chem. Commun. – 2012. – Vol. 48. – P. 8916-8918.
138. Романова, И. П. Синтез и электрохимические свойства фосфорилированного азагомо[C_{60}]фуллерена / И. П. Романова, Г. Г. Юсупова, А. А. Нафикова, Д. Г. Яхваров, О. А. Ларионова, О. Г. Синяшин // Изв. АН. Сер. хим. – 2004 – № 1. – С. 140-143.
139. Yamago, S. Tertiary phosphines and *P*-chiral phosphinites bearing a fullerene substituent / S. Yamago, M. Yanagawa, E. Nakamura // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1994. – P. 2093-2094.
140. Isobe, H. Synthesis of Hydrophosphorylated Fullerene under Neutral Conditions / H. Isobe, A.-J. Chen, N. Solin, E. Nakamura // Org. Lett. – 2005. – Vol. 7. – P. 5633-5635.
141. Wang, G.-W. Radical Reaction of [60]Fullerene with Phosphorus Compounds Mediated by Manganese(III) Acetate / G.-W. Wang, C.-Z. Wang, and J.-P. Zou // J. Org. Chem. – 2011. – Vol. 76. – P. 6088-6094.
142. Song, G. Inhibition of DNA restrictive endonucleases by aqueous nanoparticle suspension of methanophosphonate fullerene derivatives and its mechanisms / G. Song, L. Yao, C. Huang, X. Xie, X. Tan, X. Yang // Sci. China Ser. B: Chem. – 2009. – Vol. 52. – P. 626-631.
143. Cheng, F. Y. Synthesis and optical properties of tetraethyl methano[60]fullerenediphosphonate / F. Y. Cheng, X. L. Yang, H. S. Zhu, Y. L. Song // Tetrahedron Lett. – 2000. – Vol. 41. – P. 3947-3950.
144. Troshin, P. A. The first phosphorus-containing fullerene derivative applied as an electron acceptor material in organic solar cells / P. A. Troshin, I. P. Romanova, D. K. Susarova, G. G. Yusupova, A. T. Gubaidullin, A. F. Saifina, V. V. Zverev, R. N. Lyubovskaya, V. F. Razumov, O. G. Sinyashin // Mendeleev Commun. – 2010. – Vol. 20. – P. 137-139.
145. Куимов, В. А. Прямое фосфорилирование C_{60} фосфином / В. А. Куимов, Е. А. Матвеева, С. Ф. Малышева, Д. О. Самульцев, Н. К. Гусарова, С. С.

- Хуцишвили, Т. И. Вакульская, Б. А. Трофимов // ДАН. – 2016. – Т. 471. – № 2. – С. 170-173.
146. Niklas, J. Highly-efficient charge separation and polaron delocalization in polymer–fullerene bulk-heterojunctions: a comparative multi-frequency EPR and DFT study / J. Niklas, K. L. Mardis, B. P. Banks, G. M. Grooms, A. Sperlich, V. Dyakonov, S. Beaupre, M. Leclerc, T. Xu, L. Yue, O. G. Poluektov // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 15. – P. 9562-9574.
 147. Kuimov, V. A. Microwave assistance catalyst-free addition of secondary phosphines to fullerene C₆₀ / V. A. Kuimov, E. A. Matveeva, S. F. Malysheva, D. O. Samultsev, L. V. Klyba, Y. A. Dem'yanov, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov // *Mendeleev Commun.* – 2017. – Vol. 27. – P. 198-200.
 148. Матвеева, Е. А. Некаталитическое гидрофосфинирование фуллерена C₆₀. Материалы школы-конференции молодых ученых с международным участием "V Научные чтения, посвященные памяти академика А. Е. Фаворского" / Е. А. Матвеева, Я. В. Демьянов, В. А. Куимов. – Иркутск. – 2017. – С. 84.
 149. Romanova, I. P. The Formation of Ion-Radical Salts in the Reaction of Fullerene C₆₀ with Phosphorus (III) Amides / I. P. Romanova, V. F. Mironov, G. G. Yusupova, O. A. Larionova, V. I. Morozov and O. G. Sinyashin // *Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem.* – 2008. – Vol. 183. – P. 685-686.
 150. Artem'ev, A. V. A new access to tri(1-naphthyl)phosphine and its catalytically active palladacycles and luminescent Cu(I) complex / A. V. Artem'ev, V. A. Kuimov, E. A. Matveeva, I. Yu. Bagryanskaya, A. I. Govdi, S. F. Vasilevsky, M. I. Rakhmanova, D. O. Samultsev, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov // *Inorg. Chem. Commun.* – 2017. – Vol. 86. – P. 94-97.
 151. Mentès, A. The synthesis and Crystal Structures of di-μ-dichloro-bis{[N,N-dimethylaminobenzyl-C1,N]dipalladium(II)} and of the Cocrystals of {chloro-(triphenylphosphino)-bis[N,N-dimethylaminobenzyl-C1,N]palladium(II)} and {trans-bis(triphenylphosphino)-chloro-[N,N-dimethylaminobenzyl-

- C]palladium(II)} / A. Montes, R. D. W. Kemmitt, J. Fawcett, D. R. Russell // *J. Mol. Struct.* – 2004. – Vol. 693. – P. 241-246.
152. López, C. Influence of the electronic effects of phosphine ligands upon the properties of cyclopalladated complexes containing a $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{\text{sp}}^2, \text{ferrocene})$ bond X-Ray crystal structures of $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{C}(\text{Me})\xi\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ and $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{CH}_2\text{NMe}_2]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ / C. López, R. Bosque, X. Solans, M. Font-Bardia // *New J. Chem.* – 1998. – Vol. 22. – P. 977-982.
 153. Evano, G. Copper-Mediated Cross-Coupling Reactions / G. Evano, N. Blanchard // Wiley-VCH, NJ. – 2013. – P. 840.
 154. Fazal, A. Mixed-ligand complexes of copper(I) with diimines and phosphines: effective catalysts for the coupling of phenylacetylene with halobenzene / A. Fazal, S. Al-Fayez, L. H. Abdel-Rahman, Z. S. Seddigi, A. R. Al-Arfaj, B. E. Ali, M. A. Dastageer, M. A. Gondal, M. Fettouhi // *Polyhedron*. – 2009. – Vol. 28. – P. 4072-4076.
 155. Starosta, R. Solid state luminescence of CuI and CuNCS complexes with phenanthrolines and a new tris (aminomethyl) phosphine derived from N-methyl-2-phenylethanamine / R. Starosta, U. K. Komarnicka, M. Puchalska // *J. Lumin.* – 2014. – Vol. 145. – P. 430-437.
 156. Starosta, R. Biological activity and structure dependent properties of cuprous iodide complexes with phenanthrolines and water soluble tris (aminomethyl) phosphanes / R. Starosta, K. Stokowa, M. Florek, J. Król, A. Chwiłkowska, J. Kulbacka, J. Saczko, J. Skąła, M. Jeżowska-Bojczuk // *J. Inorg. Biochem.* – 2011. – Vol. 105. – P. 1102-1108.
 157. Jin, Q.-H. Iodo(1,10-phenanthroline-*N,N'*)(triphenylphosphine)copper(I) / Q.-H. Jin, X.-L. Xin, C.-J. Dong, H.-J. Zhu // *Acta Cryst.* – 1998. – Vol. 54. – P. 1087-1089.
 158. Mitrofanov, A. Structural and Electrochemical Studies of Copper(I) Complexes with Diethoxyphosphoryl-1,10-phenanthrolines / A. Mitrofanov, M. Manowong, Y. Rousselin, S. Brandès, R. Guillard, A. Bessmertnykh-Lemeune, P. Chen, K. M.

- Kadish, N. Goulioukina, I. Beletskaya // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2014. – P. 3370-3386.
159. Sheldrick, G. M. (1997). SHELXS 97, University of Gottingen, Germany.
160. Sheldrick, G. M. (1997). SHELXL 97, University of Gottingen, Germany.
161. Шварцберг, М. С. Ацетиленовая конденсация в ряду замещенных иодбензолов / М.С. Шварцберг, А.А. Мороз, И.Л. Котляревский // *Изв. АН. СССР Сер.хим.* – 1971. – № 6. – С. 1306-1310.
162. Венигор, Е. М. Синтез симметричных толанов из бензальбромидов / Е. М. Венигор, В. К. Шилаев, Е. А. Лукьянец // *ЖОрХ.* – 1981. – Т. 17. – № 2. – С. 374-379.
163. Zhang, G. Easy copper-, ligand- and amine-free Sonogashira Coupling reaction catalyzed by palladium on carbon at low catalyst loading and by exposure to air // *Synlett.* – 2005. – № 4. – P. 619-622.