

КУИМОВ
Владимир Анатольевич

**НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТНОГО ФОСФОРА**

Специальность 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Иркутск – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении
науки Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения
Российской академии наук

Официальные оппоненты:

Руссавская Наталья Владимировна,
доктор химических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Иркутский государственный
университет путей сообщения», кафедра
техносферной безопасности, профессор

Барышок Виктор Петрович,
доктор химических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Иркутский национальный
исследовательский технический
университет», кафедра химической
технологии, профессор

Ким Дмитрий Гымнанович,
доктор химических наук, профессор
ФГАОУ ВО «Южно-Уральский
государственный университет
(национальный исследовательский
университет), кафедра теоретической и
прикладной химии, профессор

Ведущая организация:

ФГБУН Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН

Защита состоится 1 июля 2021 года в 9 часов на заседании диссертационного совета Д
003.052.01 на базе Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН по адресу:
664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Иркутского
института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН (ИрИХ СО РАН) и на сайте
<http://www.irkinstchem.ru>

Отзывы на автореферат в 2-ух экземплярах просим направлять по адресу: 664033,
Иркутск, ул. Фаворского, 1, ученому секретарю диссертационного совета; e-mail:
dissovet@irioch.irk.ru

Автореферат разослан апреля 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

к.х.н. Арбузова Светлана Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Фосфорорганические соединения (ФОС) находят широкое применение как перспективные лиганды для получения металлокомплексных катализаторов, материалы для микроэлектроники, когерентной и нелинейной оптики, антипирены, экстрагенты редкоземельных и трансурановых элементов, флотореагенты, эмульгаторы, высокореакционноспособные синтоны и прекурсоры для медицины и сельского хозяйства. В настоящее время ФОС (особенно, третичные фосфины и фосфинхалькогениды, а также фосфоновые кислоты) эффективно используются для дизайна уникальных специальных полупроводниковых наноматериалов.

Продолжают совершенствоваться известные методы синтеза ФОС и разрабатываются новые. Традиционные способы получения ФОС основаны на токсичных хлоридах фосфора и не отвечают современным экологическим требованиям. В связи с этим синтезы на основе элементного фосфора привлекают в последние десятилетия особое внимание исследователей. Среди успешных работ в этой области следует отметить исследования академика О.Г. Синяшина и профессора М. Peruzzini, которые разработали оригинальные электрохимические и каталитические методы активации белого фосфора.¹

Ранее² под руководством академика Б. А. Трофимова была открыта реакция прямого фосфорилирования электрофилов (электрофильные алкены, ацетилены, органические галогениды) элементным фосфором (или генерируемым из него фосфином) в присутствии сверхсильных оснований, приводящая к образованию связей углерод-фосфор и синтезу фосфорорганических соединений. Настоящая работа является логическим продолжением исследований активации элементного фосфора сильными основаниями и посвящена развитию химии фосфинов, фосфинхалькогенидов, фосфиновых и фосфоновых кислот на основе элементного фосфора и сверхсильных оснований.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с планами НИР ИрИХ СО РАН по теме: «Развитие методологии органического и элементоорганического синтеза на базе новых атом-экономных, энергосберегающих и экологичных реакций ацетилена и его производных (продуктов газо-, нефте- и углепереработки) с использованием сверхосновных реагентов и катализаторов для дизайна прекурсоров лекарственных средств, высокотехнологичных материалов и инновационных продуктов малотоннажной химии» (№ государственной регистрации АААА-А16-116112510005-7). Основные разделы работы выполнялись при государственной поддержке ведущих научных школ (научная школа академика Б. А. Трофимова, гранты НШ-2241.2003.3, НШ-263.2008.3, НШ-3230.2010.3, НШ-1550.2012.3, НШ-156.2014.3, НШ-7145.2016.3, а также были поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 02-03-32648а (2002-2004), 03-02-17733а (2003-2005), 04-03-32045а (2004-2006), 07-03-00562а (2007-2009), 08-03-98012_р_сибирь (2008-2010), 11-03-00286а (2011-2013), 11-03-00334а (2011-2013), совместный проект РФФИ-Россия-Тайвань №11-03-92003-ННС_а (2011-2013), 12-03-31097_мол_а (2012-2013), 15-03-01257а (2015-2017), 15-03-05591а (2015-2017), 17-03-00739а (2017-2019).

Цель работы: разработка и развитие удобных подходов к формированию связи углерод-фосфор и синтез ФОС на основе реакций элементного фосфора с электрофилами в присутствии сверхсильных оснований.

При этом решались следующие задачи:

¹ (а) В.А. Милюков, Ю. Г. Будникова, О. Г. Синяшин, *Органическая химия элементного фосфора, Успехи химии*, **2005**, 74, №9, 859-885; (б) М. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini, P₄ Activation by Late-Transition Metal Complexes, *Chemical Reviews*, **2010**, 110, 4178-4235.

² (а) Б. А. Трофимов, Т. Н. Рахматулина, Н. К. Гусарова, С. Ф. Малышева, *Успехи химии*, **1991**, 60, 2619-2632; (б) Б. А. Трофимов, С. Н. Арбузова, Н. К. Гусарова, *Успехи химии*, **1999**, 68, 240-253.

- Проанализировать и принципиально дополнить данные о реакции виниларенов и органилгалогенидов с элементарным фосфором в присутствии сверхоснований;
- Исследовать малоизученные процессы нуклеофильного (и радикально-нуклеофильного) замещения галогена в галогенаренах и галогенгетаренах фосфид- и полифосфид-анионами, генерируемыми из элементарного фосфора и сверхсильных оснований;
- Развить химию радикального, нуклеофильного и некаталитического присоединения доступных (синтезируемых, в первую очередь, на основе элементарного фосфора) первичных и вторичных фосфинов и фосфинхалькогенидов к $C=C$, $C\equiv C$ и $C=O$ связям;
- Использовать синтетический потенциал полученных фосфорорганических соединений в дизайне новых металлокомплексов и металлокластеров.

Научная новизна и практическая значимость работы. Реакция Трофимова-Гусаровой (взаимодействие элементарного фосфора, или генерируемого из него фосфина, с электрофилами в сверхосновных системах) получила дальнейшее логическое развитие. Впервые в эту реакцию введены замещенные виниларены (4-*трет*-бутилстирол, 4-метоксистириол, 4-хлорстирол), аллилбензолы, галогенарены (фтор-, хлор- и бромбензолы, фтор-, хлор- и бромнафталины, фтор-, хлор- и бромантрацены), гетарилгалогениды (2-хлорпиридин), алкил-, аллил- и арил(гетарил)метилгалогениды (бензилхлорид, 4-винилбензилхлорид, 1-нафтилметилхлорид, 2-пиколилхлорид). В результате разработаны (и развиты) эффективные и селективные методы синтеза ранее неизвестных или труднодоступных вторичных и третичных фосфинов и фосфинхалькогенидов, а также фосфиновых и фосфиновых кислот.

Впервые разработан удобный, экологически приемлемый, селективный метод синтеза трифенилфосфина из красного фосфора и галогенбензолов в присутствии сверхсильных оснований. Показано, что использование нетоксичного и дешевого *N*-метилпирролидона вместо токсичного и дорогого ГМФТА создает реальные перспективы для промышленной реализации этой важной реакции!

Реализована трехкомпонентная реакция между арилэтенами, красным фосфором и элементарной серой, протекающая в суспензии КОН/ДМСО при микроволновом содействии; в результате разработан одnoreакторный метод синтеза трис(арилэтил)фосфинсульфидов.

На основе прямого фосфорилирования красным фосфором аллилметокси- и аллилдиметоксибензолов, в том числе, природных (эстрагол, метилэвгенолы) в системе КОН/ДМСО получил развитие удобный бесхлорный метод синтеза ранее неизвестных функциональных 1-метил-2-(метоксиарил)этилфосфиновых кислот.

Показана принципиальная возможность успешного использования доступного 2-хлорпиридина (вместо 2-бромпиридина) в реакции с триадой красный фосфор/КОН/ДМСО для эффективного синтеза трис(2-пиридил)фосфина – востребованного триподального пинцетного лиганда.

Впервые показано, что фуллерен C_{60} фосфинируется фосфином (генерируемым из красного фосфора и водного КОН) в условиях радикального инициирования, образуя олигофуллерены, содержащие фрагменты фосфиновых и фосфиновых кислот. Открыта некаталитическая реакция присоединения вторичных фосфинов к фуллерену C_{60} , протекающая в условиях микроволнового облучения, приводя к моноаддуктам.

Систематически изучено взаимодействие первичных и вторичных фосфинов с винильной группой при гетероатоме (винилсульфиды, винилселениды, дивинилсульфид, *N*-винилпирролы) в условиях радикального инициирования. При этом региоселективно

образуются циклические 1,4-тиафосфинаны или линейные моно- или дифосфины, соответственно.

Найден общий метод синтеза разветвленных тетрадентатных три- и тетраподальных фосфинов и фосфинхалькогенидов, которые синтезированы исчерпывающим региоселективным присоединением вторичных фосфинов и их халькогенидов к трис(4-винилбензил)фосфиноксиду и тетравиниловому эфиру пентаэритрита в свободнорадикальных условиях.

Получены новые данные о стереоселективном взаимодействии вторичных фосфинхалькогенидов с ацетиленами в присутствии сильных оснований (KOH/ДМСО, KOH/ТГФ). В результате чего образуются третичные 1,2-диаддукты. Впервые реализовано стереоселективное селенофосфинилирование ароматических ацетиленов вторичными фосфинселенидами в свободнорадикальных условиях, приводя к моноаддуктам анти-Марковниковского строения.

На основе некаталитической реакции вторичных фосфинхалькогенидов с 4- и 5-пиразолкарбальдегидами разработан эффективный атом-экономный метод синтеза халькогенофосфорилгидроксиметилзамещенных пиразолов.

Разработан простой и универсальный способ конструирования мульти-ядерных кластеров меди(I) и цинка(II), а также комплексов металлов 12, 13 и 15 групп на основе диселенофосфинатов аммония (синтезированы из вторичных фосфинов, элементного селена и аминов или аммиака).

На основе три(1-нафтил)фосфина получены комплексы меди(I) и палладия(II), которые являются катализаторами реакции Соногаширы.

Развит новый, эффективный, экологичный и удобный метод получения ранее неизвестных или труднодоступных фосфинов, фосфинхалькогенидов, фосфиновых и фосфоновых кислот, которые используются как реакционноспособные строительные блоки и лиганды для дизайна новых металлокомплексов.

Некоторые ФОС зарекомендовали себя в качестве отличных антипиренов для ПВХ пластиблей (трибензилфосфиноксид, три(1-нафтилметил)фосфиноксид, трис(4-винилбензил)фосфиноксид и его полимеры и сополимеры, аллил-пропенильная смесь фосфиноксидов), реагенты-интенсификаторы при обогащении сульфидных медно-никелевых руд Норильского месторождения и экстрагенты благородных (Au, Ag, Pd, Pt, Ru) и токсичных металлов (Cd, Hg). Новые фосфорорганические экстрагенты (трис(2-фенилэтил)фосфиноксид и -фосфинсульфид или их смесь) являются перспективными для внедрения в практику аналитической химии для селективного отделения и концентрирования благородных металлов, в том числе, находящихся в реальных геологических матрицах.

Результаты этих исследований были отмечены Премией Международной академической издательской компании "Наука/Интерпериодика" как лучшие публикации в журналах РАН за 2007 год, Премией им. академика В. А. Коптюга (2008 г.) и поддержаны грантом Президента РФ для молодых ученых МК-629.2010.3.

Достоверность и надежность полученных результатов обеспечена использованием современных подходов к направленному синтезу целевых фосфорорганических соединений, а также к их анализу. Для доказательства строения синтезированных соединений использованы методы мультіядерной спектроскопии ЯМР (^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{77}Se , ^{15}N) и рентгеноструктурного анализа. Состав веществ и их чистота подтверждены данными элементного анализа.

Личный вклад автора состоял в постановке цели и задач исследования, разработке методов синтеза описанных соединений, анализе литературы, обсуждении и обобщении всех полученных результатов, формулировании научных положений и выводов, которые выносятся на защиту.

Выражаю искреннюю и особую благодарность моим наставникам академику РАН д.х.н. проф. Б. А. Трофимову, д.х.н. проф. Н. К. Гусаровой и д.х.н. С. Ф. Малышевой,

существенно повлиявшим на выбор тематики работы и оказавшим неоценимую помощь в проводимых исследованиях. Я также благодарен д.х.н. Артемьеву А.В., к.х.н. Б. Г. Сухову, к.х.н. Н. А. Белогорловой, к.х.н. Л. А. Опариной, к.х.н. Н. И. Ивановой, д.х.н. Л. Н. Паршиной и к.х.н. Сутыриной А.О. за помощь в работе и плодотворные дискуссии. Благодарность выражаю профессору Чен-Вей Лю и его сотрудникам (Dong Hwa University, Taiwan). Выражаю особую благодарность стеклодуву В. Н. Амбросову за его мастерство и сделанные стеклянные приборы.

Публикации и апробация работы. По материалам диссертации опубликованы 50 статей в ведущих зарубежных и отечественных журналах, 1 патент, а также тезисы 16 докладов на научных конференциях всероссийского и международного уровня.

Объем и структура работы. Диссертация содержит 603 страниц машинописного текста (45 таблиц, 77 рисунков).

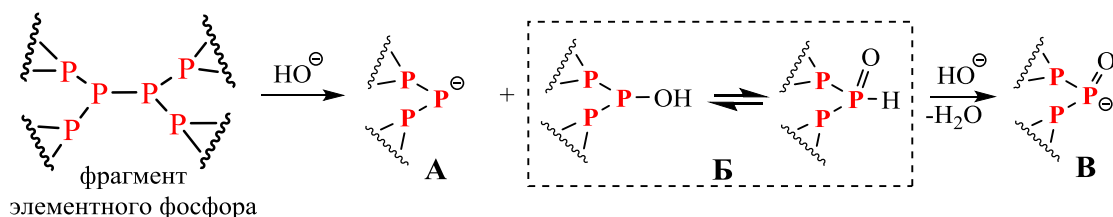
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Фосфорилирование электрофилов элементарным фосфором или генерируемым из него фосфином в присутствии сверхсильных оснований

В данной работе продолжает активно развиваться новый метод активации элементарного фосфора (в первую очередь, безопасного красного фосфора) под действием сверхосновных реагентов и каталитических сред, состоящих из сильного основания и растворителя или реагента, способного специфически связывать катион, «обнажая» сопряженный анион. Из большого многообразия сверхосновных систем для систематического применения в органическом синтезе удобной оказалась суспензия КОН/ДМСО как наиболее простая, доступная и универсальная. К средам, также обладающим повышенной основностью, относятся системы гидроксид щелочного металла/органический растворитель/вода/катализатор межфазного переноса.

Считается, что в присутствии свероснований макромолекула элементарного фосфора под действием активированного гидроксид-аниона подвергается “разборке” с образованием на начальных стадиях полифосфид- (P_n , **A**) и полифосфинит-анионов ($P_n=O$, **B**) (схема 1).

Схема 1



Далее такие фосфорцентрированные супернуклеофилы реагируют с электрофильными субстратами, что приводит 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).

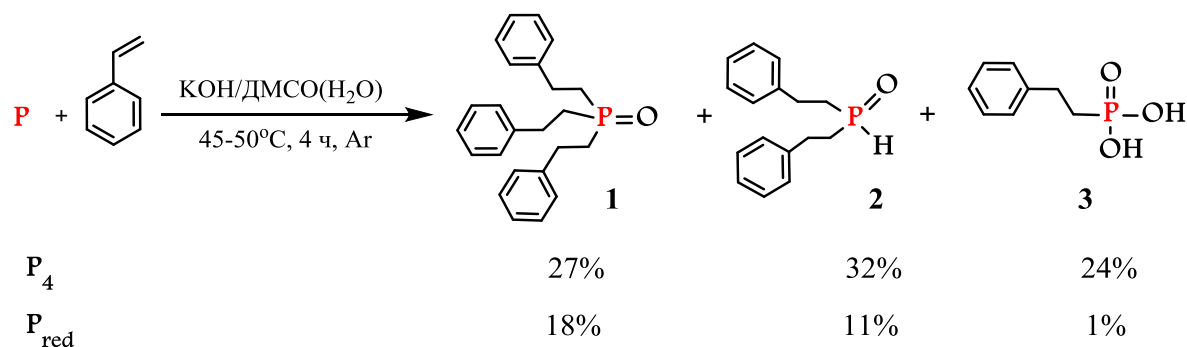
1.1. Прямые реакции электрофилов с элементарным фосфором в системе КОН/полярный апротонный растворитель: образование связи C_{sp^3} -P и C_{sp^2} -P

1.1.1. Фосфорилирование стиролов системой элементарный фосфор/КОН/ДМСО

Ранее было показано,² что красный фосфор (P_{red}) реагирует со стиролом при нагревании (120-125°C) в системе КОН/ГМФТА, с небольшими добавками воды [(H₂O), ~ 4 вес.%], образуя трис(2-фенил)фосфиноксид **1** с выходом 60%. Практически такой же выход фосфиноксида **1** зафиксирован фосфорилированием стирола системой белый фосфор P_4 /КОН/ДМСО при 75-78°C.

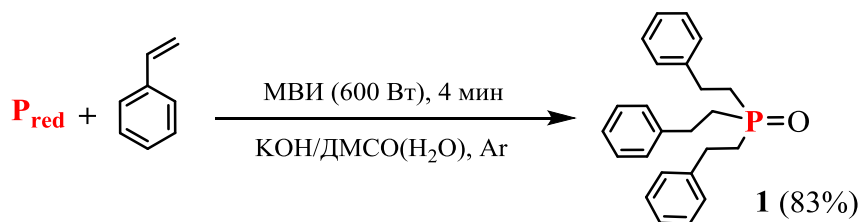
Развивая эту реакцию, мы получили следующие наиболее важные в фундаментальном и экспериментальном отношении результаты. Оказалось, что при сравнительно умеренной температуре (45-50°C, 4 ч) нарушается хемоселективность фосфорилирования стирола системой элементарный фосфор/КОН/ДМСО(H₂O): наряду с третичным фосфиноксидом **1**, образуются бис(2-фенилэтил)фосфиноксид **2** и 2-фенилэтилфосоновая кислота **3**, суммарный выход которых 83% (в случае P_4) и 30% при использовании красного фосфора (схема 2).

Схема 2



Повысить эффективность и селективность реакции красного фосфора со стиролом и синтезировать фосфиноксид **1** с выходом 83% удалось, используя комбинированный метод активации реагентов: сверхоснование КОН/ДМСО и микроволновое излучение (МВИ) (схема 3).

Схема 3



Применение МВИ позволяет также значительно снизить время реакции (с 4 ч до 4 мин).

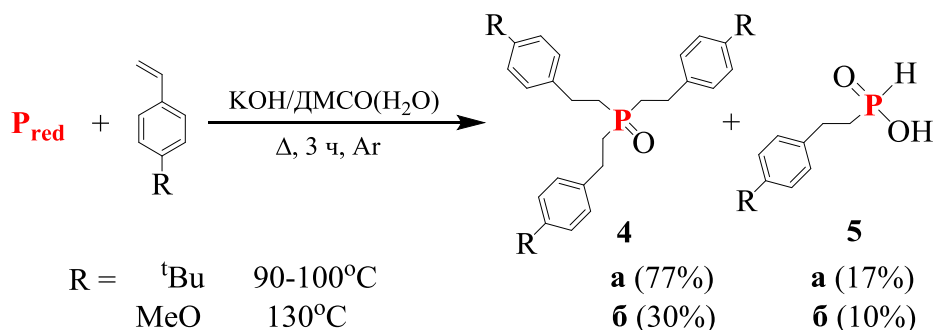
Для оценки общности образования связи C_{sp^3} -P и расширения препаративных возможностей реакции стиролов и элементарного фосфора мы изучили эту реакцию на примере замещенных стиролов.

Эксперименты показали, что красный фосфор реагирует с 4-*трет*-бутилстиролом и 4-метоксистироном³ в суспензии КОН/ДМСО(H₂O) под аргоном (90-130°C, 3 ч), образуя

³ Совместно с д.х.н. Артемьевым А. В.

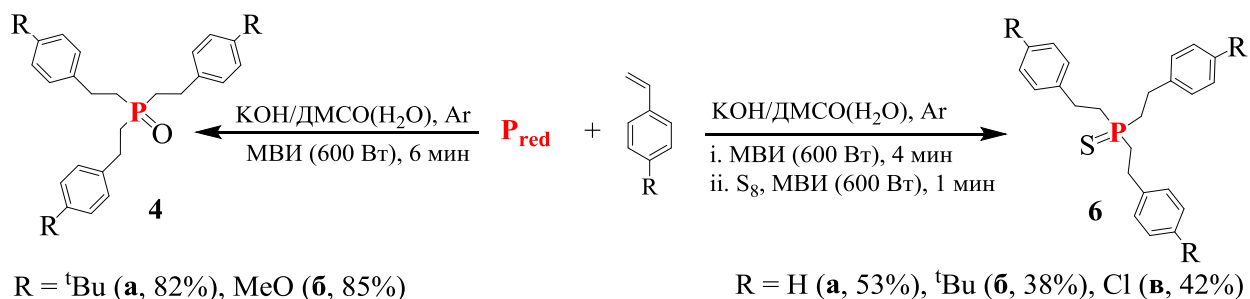
соответствующие третичные фосфиноксиды **4a,б** (выход 77% и 30%) и *H*-фосфиновые кислоты **5a,б** (выход 17 и 10%) (схема 4).

Схема 4



Методом конкурентных реакций показано, что стирол более активен в данном процессе, чем 4-*трет*-бутилстирол, электрофильность двойной связи которого понижена за счет наличия в бензольном кольце электронодонорного заместителя. Конверсия стирола в заданный промежуток времени составила 89% по сравнению с 40% для 4-*трет*-бутилстирола. Еще менее активным в реакции с красным фосфором оказался 4-метоксистирол:³ даже при более высокой температуре (130°C, 3 ч) соответствующий третичный фосфиноксид **4** образуется с низким выходом – 30%. Микроволновое облучение реакционных смесей (600 Вт, 6 мин) позволило направить фосфорилирование на образование третичных фосфиноксидов **4a** (82%) и **4б** (85%), а также сократить время процесса в 20-30 раз (схема 5).

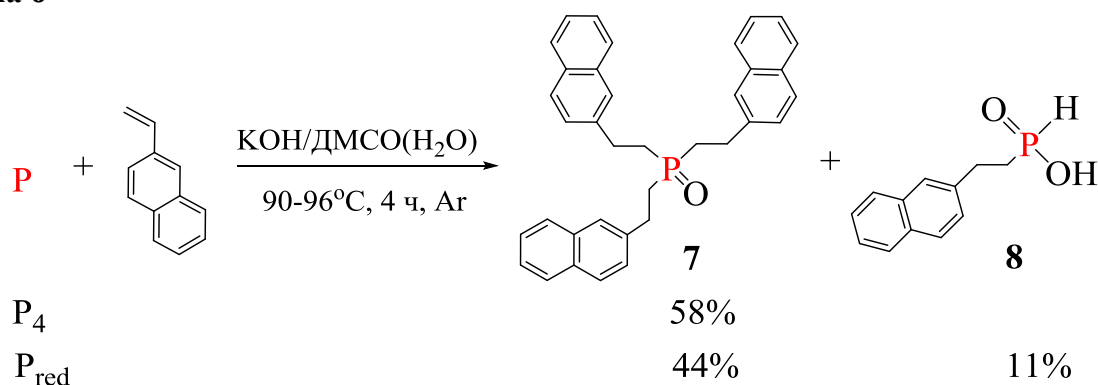
Схема 5



Мы разработали также простой и одnoreакторный метод синтеза третичных фосфинсульфидов **6a-в** посредством реакции ароматических алкенов, красного фосфора и элементарной серы в системе KOH/DMCO(H₂O) при микроволновом содействии (600 Вт, 5 мин).

2-Винилнафталин реагирует с белым и красным фосфором при нагревании (90-96°C, 4 ч) в системе KOH/DMCO, образуя трис(2-нафтилэтил)фосфиноксид **7** с выходом 58 и 44%, соответственно. В опыте с красным фосфором зафиксировано также образование соответствующей *H*-фосфиновой кислоты **8** (схема 6).

Схема 6

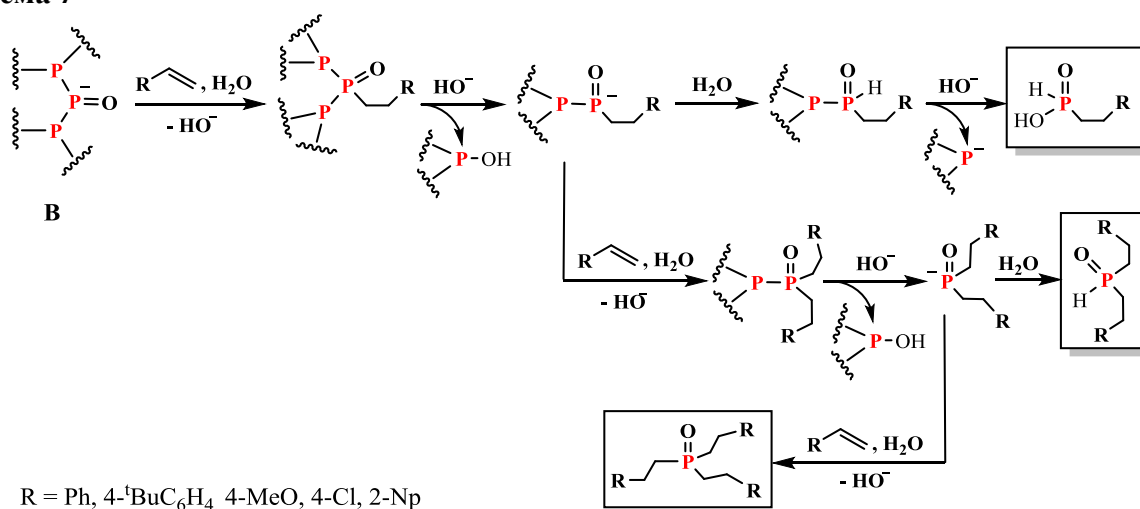


Фосфиноксид **7** проявил свойства эффективного люминофора: его спектр флуоресценции практически не отличается от такового для нафталина.

Таким образом, на примере стирола, 4-*трет*-бутилстирола, 4-метоксистирола и 2-винилнафталина было показано, что слабоэлектрофильная двойная связь арилалкенов способна реагировать с элементарным фосфором в сверхосновной системе KOH/ДМСО, образуя связь углерод-фосфор. Микроволновая активация этих реакций позволяет повысить эффективность и хемоселективность фосфорилирования стиролов, сократить время процесса и синтезировать соответствующие третичные фосфиноксиды **1**, **4** или фосфинсульфиды **6** с высоким выходом. Разработанные в настоящей работе условия были в дальнейшем успешно использованы⁴ для фосфорилирования ряда замещенных ароматических алкенов (метил- и триметилстиролов, α -метилстиролов, 4-*трет*-бутоксистирола) и синтеза соответствующих третичных фосфиноксидов – представителей востребованного класса фосфорорганических соединений. Синтезированные третичные фосфиноксиды и -сульфиды являются эффективными экстрагентами различных переходных и трансурановых металлов, перспективными лигандами для комплексов металлов, модификаторами синтетических каучуков и нефтяных смол, добавками к смазочным маслам и электролитам, предшественниками агрохимикатов и строительными блоками для органического синтеза.

Образование третичных, вторичных фосфиноксидов и фосфиновых кислот протекает, очевидно, с участием полифосфинит-анионов типа **B**, и может быть представлено следующей общей схемой 7.

Схема 7



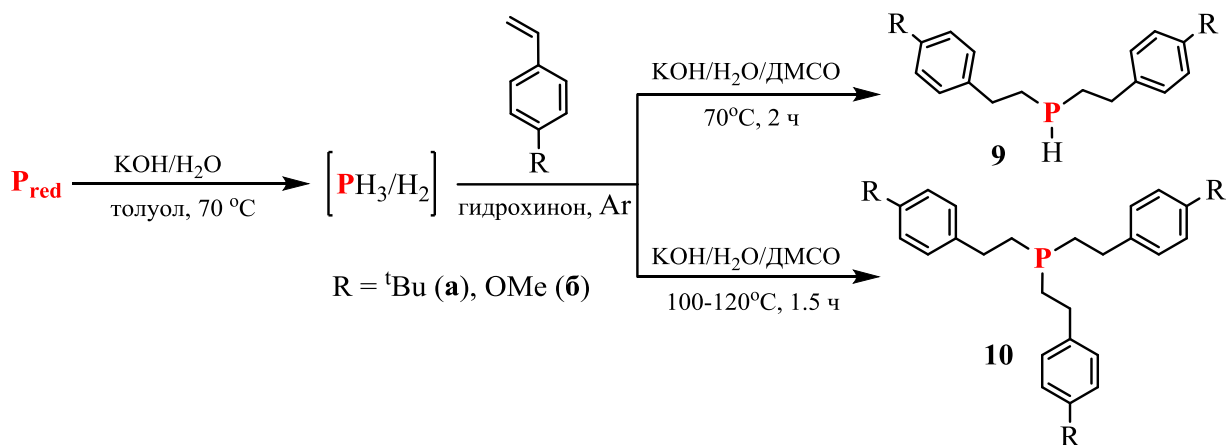
⁴ Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов, *Успехи химии* **2020**, *89*, 225-249.

1.1.2. Фосфинирование стиролов фосфином в системе КОН/ДМСО

В разделе 1.1.1. предложена схема (7) образования третичных фосфиноксидов **1**, **4** и **7** при фосфорилировании стиролов системой элементарный фосфор/КОН/ДМСО, протекающего с участием полифосфинит-анионов **В**. Возможная альтернативная схема формирования связи $C_{sp^3}-P(O)$ присоединением на первой стадии полифосфид-анионов **А** к двойной связи с последующим окислением органических фосфинов ДМСО (или кислородом воздуха при обработке реакционной смеси) не согласуется с полученными нами данными фосфинирования стиролов фосфином (генерируется вместе с водородом из красного фосфора и водной щелочи) в сверхосновной суспензии КОН/ДМСО.

Наши эксперименты показали, что фосфин присоединяется к 4-*трет*-бутил- и 4-метоксистиролам при нагревании (70-120°C, аргон, гидрохинон) в системе КОН/ДМСО с добавками небольших количеств воды (2 вес.%), образуя региоселективно анти-Марковниковские аддукты – вторичные **9a,б** и третичные **10a,б** фосфины. Контролируемое генерирование фосфиноводородной смеси осуществлялось в отдельном реакторе путем добавления водного раствора КОН к суспензии красного фосфора в толуоле (схема 8).

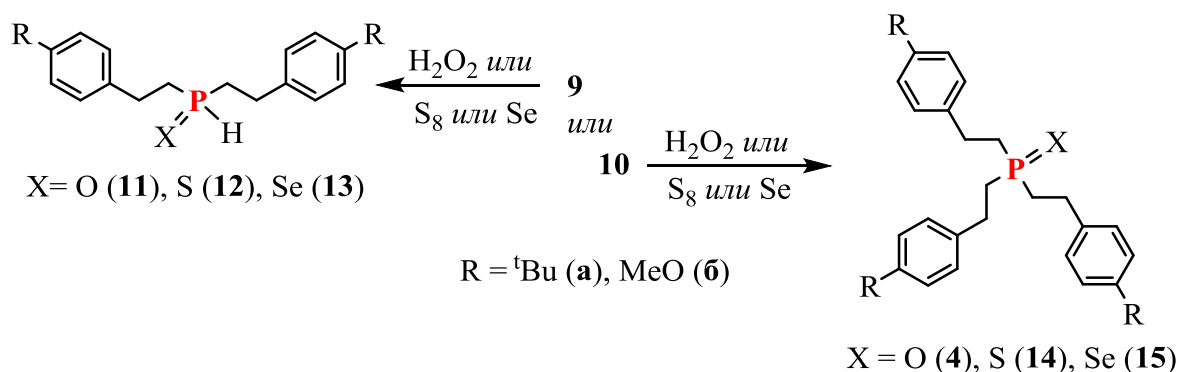
Схема 8



Найдены условия селективного получения фосфинов **9a,б** и **10a,б** путем медленного добавления (1.5 ч) 4-*трет*-бутил- или 4-метоксистирола к суспензии КОН/ДМСО, нагретой до 70°C, с одновременным интенсивным пропусканием в нее потока фосфина. Это приводит к преимущественному образованию вторичных фосфинов **9a,б** (выход 87 и 67%, соответственно). Повышение температуры реакции до 100-120°C и основности системы (за счет понижения содержания воды) при дополнительном введении $\sim 1/3$ стиролов в реакционную смесь после завершения подачи фосфина (общее время реакции составляет 2-3 ч) позволяет синтезировать третичные фосфины **10a,б** с выходом 69 и 80%, соответственно.

Вторичные **9a,б** и третичные **10a,б** фосфины в мягких условиях и практически количественно окисляются водным раствором H_2O_2 (ацетон, 22-25°C, 1 ч), а также элементарными серой и селеном (толуол, 22-25°C, 30 мин) до соответствующих вторичных **11-13** и третичных **4, 14, 15** фосфинхалькогенидов (схема 9).

Схема 9



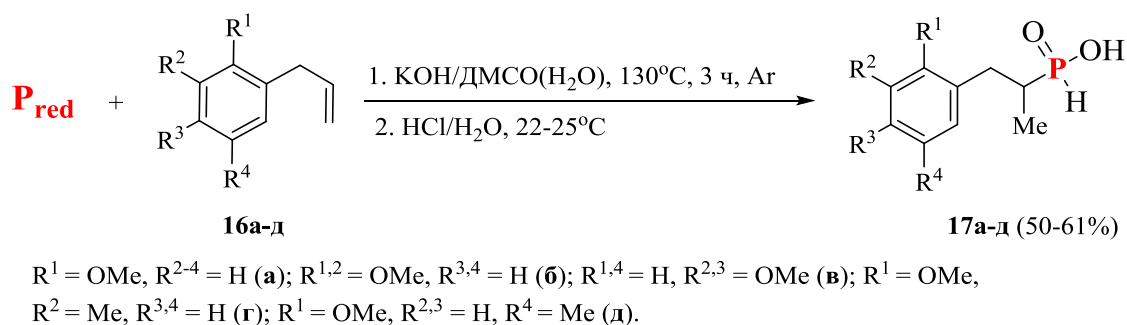
Таким образом, реакция фосфина с 4-*трет*-бутил- и 4-метоксистиролами - удобный подход к синтезу новых вторичных и третичных фосфинов с объемными заместителями – перспективных лигандов для специальных металлокомплексов и координирующие растворителей для получения проводящих наноматериалов.

1.1.3. Реакция аллилбензолов с элементарным фосфором в системе КОН/ДМСО

Ранее было показано,⁵ что красный фосфор реагирует с аллилбензолом в суспензии КОН/ДМСО, образуя, в зависимости от условий реакции, преимущественно (1-метил-2-фенилэтил)-*H*-фосфиновую кислоту (130°C, 2 ч, выход 32-58%) или бис(1-метил-2-фенилэтил)фосфин и его оксид (при микроволновом содействии, выход 48%). Развивая эту реакцию, мы изучили фосфорилирование доступных аллилметокси- и аллилдиметоксибензолов системой $\text{P}_{\text{red}}/\text{KOH}/\text{DMSO}$.

Эксперименты показали, что красный фосфор реагирует аллилметоксибензолами⁶ (**16a-d**) в системе $\text{KOH}/\text{DMSO}(\text{H}_2\text{O})/\text{гидрохинон}$ при 130°C (аргон, 3 ч), образуя, неизвестные ранее *H*-фосфиновые кислоты (**17a-d**) с выходом 50-61% (схема 10).

Схема 10



Реакция протекает через промежуточное образование *E*-проп-1-ениларенов **18a-d** – продуктов [1,3*H*]-изомеризации исходных аллилметоксибензолов **16a-d**. Образование фосфиновых кислот **17a-d** происходит, по-видимому, в результате нуклеофильного присоединения фосфинит-анионов **B** (см. схему 1) к интернальной двойной связи *E*-проп-1-ениларенов **18a-d**. Дальнейшее расщепление гидроксид-ионами Р-Р связи в фосфорных интермедиатах приводит к целевым кислотам **17** (см. схему 7).

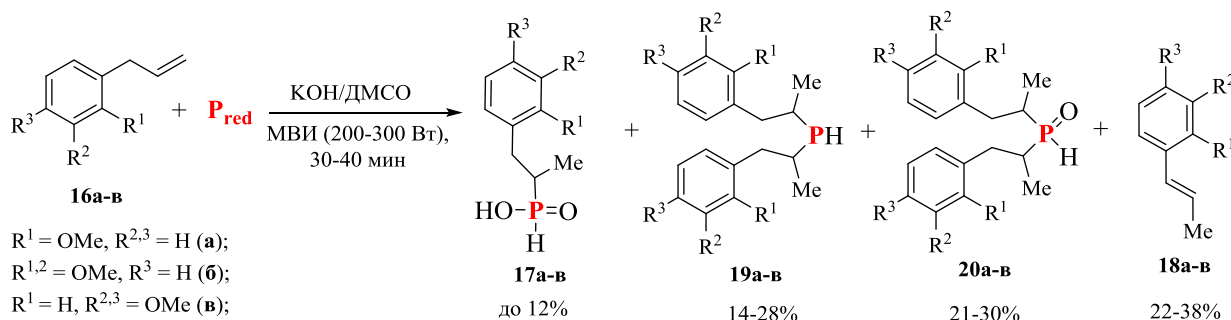
⁵ S. F. Malysheva, N. A. Belogorlova, N. K. Gusarova, A. V. Artem'ev, A. I. Albanov, B. A. Trofimov, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **2011**, 186, 1688-1693.

⁶ Совместно с д.х.н. Артемьевым А.В.

То, что данный процесс останавливается на образовании моноаддукта, можно объяснить стерическими препятствиями, связанными с наличием у интернальных алкенов заместителей при двойной связи как в α -, так и в β -положении.

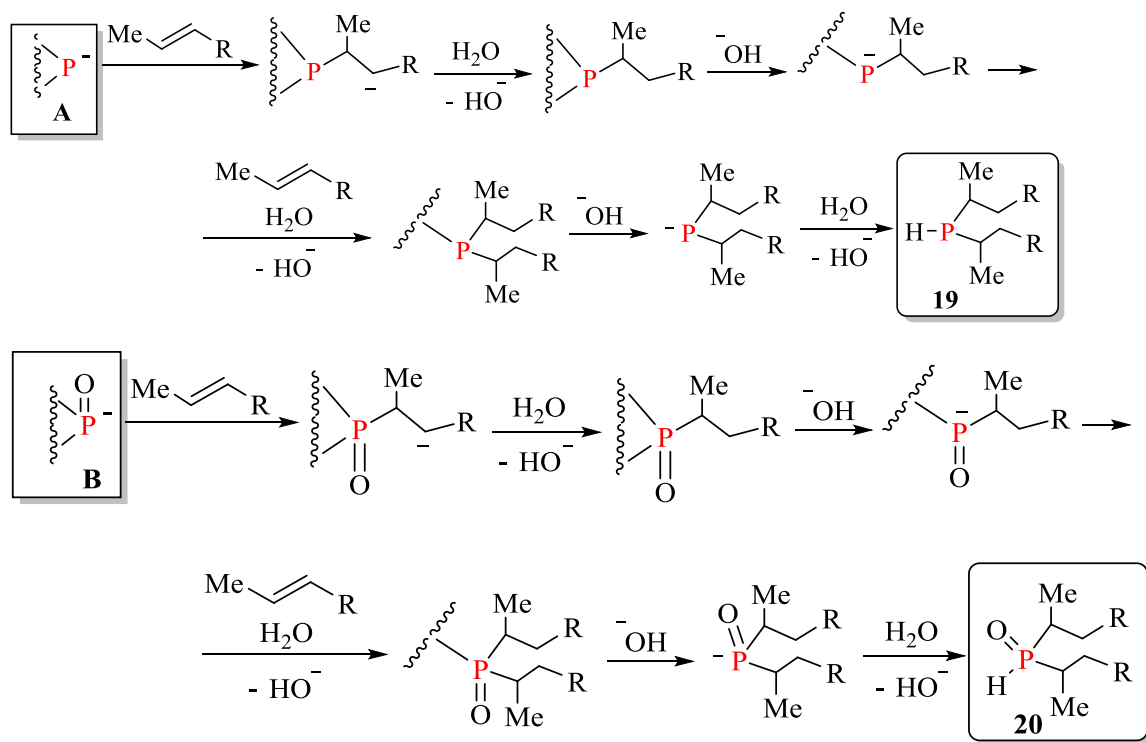
Микроволновое облучение (200-300 Вт, 30-40 мин) значительно меняет хемонаправленность фосфин(ил)ирования аллилметоксибензолов системой красный фосфор/КОН/ДМСО(H_2O) (схема 11).⁶ В этих условиях образуются вторичные фосфины **19а-в** и их оксиды (**20а-в**) с выходом 14-28 и 21-30%, соответственно, тогда как выход ожидаемых 1-метил-2-(метоксифенил)этил-*H*-фосфиновых кислот (**17а-в**) не превышает 12%. Из реакционной смеси были выделены также *E*-1-пропенилметоксибензолы (**18а-в**) (выход 22-38%), образующиеся в результате [1,3 H] изомеризации исходных аллилбензолов (**16а-в**) под действием сверхоснования.

Схема 11



В данном процессе в образовании связи углерод-фосфор участвуют как полифосфид-анионы **A**, так и полифосфинит-анионы **B** (см. схему 1), нуклеофильное присоединение которых к двойной связи *E*-1-пропенилметоксибензолов (**18а-в**) приводит к соответствующим фосфинам **19а-в** и фосфиноксидам **20а-в** (схема 12).

Схема 12



Таким образом, на основе прямого фосфорилирования красным фосфором аллилметокси- и аллилдиметоксибензолов, в том числе, природных (*o*-эстрагол, метилэвгенолы) в системе КОН/ДМСО разработан удобный бесхлорный метод синтеза ранее неизвестных функциональных 1-метил-2-(метоксиарил)этилфосфиновых кислот - реакционноспособных строительных блоков для органического синтеза и интермедиатов для получения востребованных фосфоновых кислот с метоксифенильными группами, которые находят, в частности, применение как антиоксиданты, ингибиторы *E.coli* DXR и дегидрохинатсинтетазы, а также в качестве модификаторов для биофункционализации оксидных поверхностей наноматериалов. Микроволновое содействие этого фосфорилирования позволило также синтезировать новые функционализированные вторичные фосфины и фосфиноксиды – полупродукты для органического синтеза и лиганды для металлокомплексов специального назначения. Кроме того, синтезированные на основе эвгенола вторичные фосфиноксиды можно с известной долей вероятности рассматривать как перспективные фиксаторы душистых веществ.

1.1.4. Фосфинирование арилгалогенидов системой элементарный фосфор/ КОН/полярный негидроксильный растворитель: образование связи $C_{sp^2}-P$

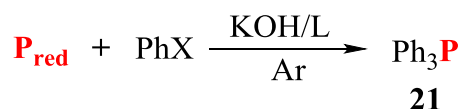
Впервые показана возможность прямого фосфинирования арилгалогенидов (галогенбензолов, галогеннафталинов, галогенантраценов) элементарным фосфором (в первую очередь, - красным фосфором) в системе КОН/полярный негидроксильный растворитель типа ДМСО, ГМФТА, *N*-метилпирролидон (NMP), и образования связи $C_{sp^2}-P$.

1.1.4.1. Синтез трифенилфосфина

Трифенилфосфин остается одним из самых востребованных третичных фосфинов, широко используемых в катализе, в элементоорганическом синтезе, а также для создания современных инновационных материалов. Традиционный способ получения трифенилфосфина основан на использовании агрессивного и токсичного трихлорида фосфора и металлоорганических соединений. В работах академика О. Г. Синяшина описан синтез трифенилфосфина из белого фосфора и галогенбензолов в условиях электрохимической и электрокаталитической активации. Для активации элементарного фосфора в такого рода реакциях используют также металлокомплексы и соли редких металлов.

Разработан эффективный и технологичный метод синтеза трифенилфосфина (**21**) прямым фосфинированием галогенбензолов (F, Cl, Br) системой красный фосфор/КОН/полярный негидроксильный растворитель. Это оказалось возможным благодаря следующим двум существенным поправкам к представленной в предыдущем разделе методологии фосфорилирования арилалкенов: i) повышение основности используемой сверхосновной системы за счет исключения воды из ее состава, и ii) первоначальный быстрый нагрев реакционной смеси (до 100-115°C) для инициирования короткого экзотермического процесса (разновидность “теплого шока”), что позволяет завершить синтез в течение 0.5-1 ч. Синтезы осуществляли путем погружения реакционной колбы ($P_{red}/PhX/KOH$ /полярный негидроксильный растворитель – L, при интенсивном перемешивании) в предварительно нагретую до 115°C глицериновую баню. После короткого экзотермического эффекта (2-5 мин, 120-180°C, в зависимости от природы растворителя L) температура реакционной смеси снижалась до ~100°C в течение 0.5-1 ч, и образующийся в результате трифенилфосфин **21** выделяли обычной обработкой (разбавление реакционной смеси водой, экстракция эфиром) (схема 13).

Схема 13



Выход трифенилфосфина зависит прежде всего от природы галогена X в галогенбензолах, а также от природы используемого растворителя L и составляет 9-74% (таблица 1).

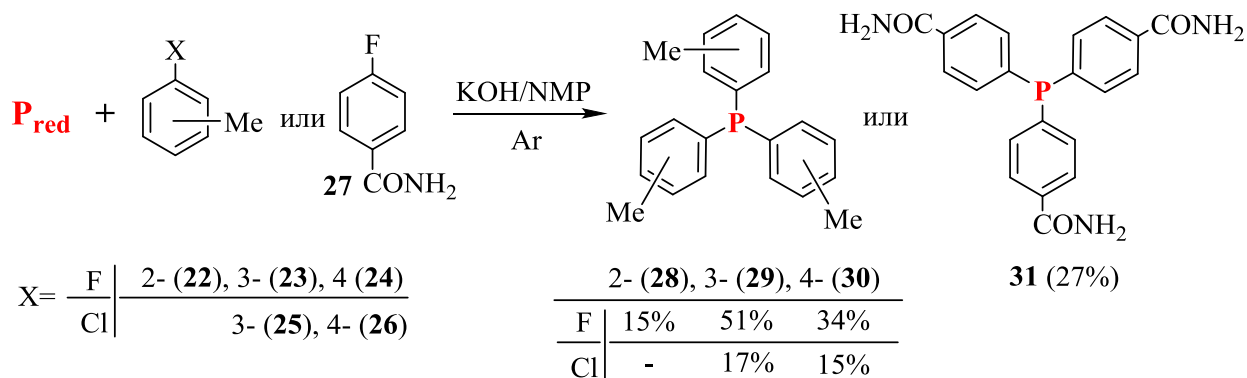
Таблица 1. Оптимизация условий фосфинирования фенилгалогенидов

№	PhX	L	Выход Ph ₃ P, %
1	PhF	NMP	74
2		ГМФТА	69
3		ДМСО	41
4		Сульфолан	34
5		ДМФА	15
6	PhCl	NMP	24
7		ГМФТА	43
8	PhBr	NMP	9
9		ГМФТА	28
10	PhI	ГМФТА	0

В лучших условиях фосфинирование фторбензола в системе КОН/NMP выход трифенилфосфина составил 74%. Разработанная методология была также распространена на замещенные галогенбензолы (22-27).

Так, (2-фтор- (22), 3-фтор- (23), 3-хлор- (25), 4-фтор- (24) 4-хлор- (26) толуолы, и 4-фторбензамид (27)) реагируют с красным фосфором в системе КОН/NMP, образуя соответствующие третичные фосфины **28-31** с выходом до 51% (схема 14).

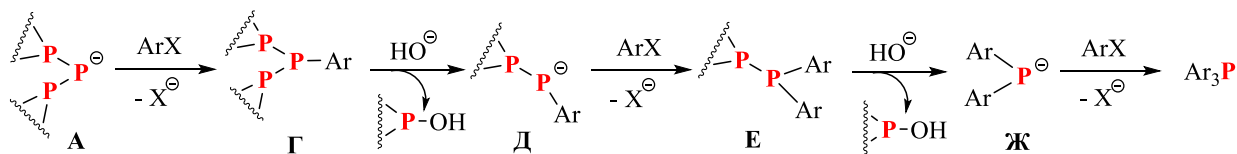
Схема 14



Образование третичных фосфинов при фосфинировании арилгалогенидов системой красный фосфор/сверхоснование свидетельствует, что в этих процессах полифосфид-анионы **A** выигрывают конкуренцию у полифосфинит-анонов **B**. Следует также отметить селективность этих реакций, приводящих исключительно к третичным фосфинам: ни первичные ни вторичные фосфины не идентифицированы в реакционных смесях (данные ЯМР ^{31}P). Формально фосфинирование протекает как последовательное нуклеофильное вытеснение галогена в ароматическом фрагменте анионами P^{3-} , ArP^{2-} , Ar_2P^- , т.е.

посредством трех различных по природе фосфор-центрированных нуклеофилов: полифосфид-анионов **A**, **Д** и **Ж** (схема 15).

Схема 15



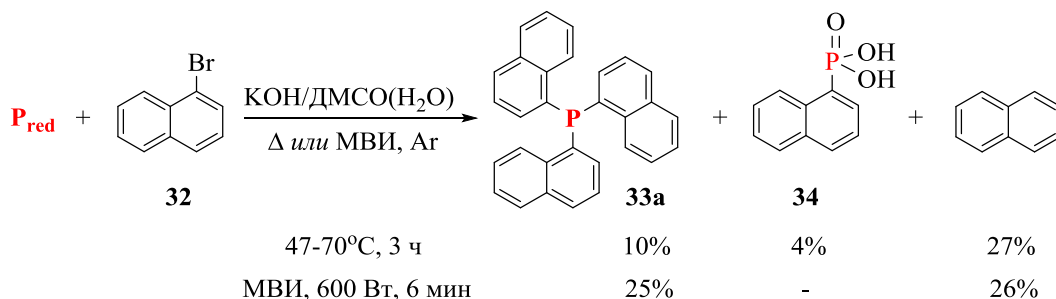
Предполагается, что полифосфид-анионы **A**, **Д** должны иметь повышенную нуклеофильность, то есть они должны быть супернуклеофильными, благодаря α -эффекту соседних атомов фосфора, который выражается в более низком потенциале ионизации и более высокой поляризуемости. Возможное существование разновидностей полифосфидов в виде микро-, субмикро- и наноразмерных частиц с более высокой поверхностной энергией также может способствовать легкости рассматриваемого нуклеофильного замещения. В сверхосновных средах с их более низкой протонной активностью вышеуказанные супернуклеофилы плохо сольватированы и поэтому должны иметь даже более высокую реакционную способность. Все это должно способствовать нуклеофильному замещению атомов галогена в ароматических кольцах полифосфид-анионами.

Таким образом, разработан удобный, экологически приемлемый, селективный синтез трифенилфосфина и некоторых его замещенных прямой реакцией красного фосфора с арилгалогенидами в присутствии сверхсильных оснований. Установлено, что лучшим растворителем оказался *N*-метилпирролидон, который является экологически безопасным и недорогим. А фторбензолы показали наилучшую активность в реакции фосфинирования.

1.1.4.2. Синтез триафтилфосфинов

Еще один пример формирования связи C_{sp^2} -P из арилгалогенидов и элементарного фосфора продемонстрирован нами при фосфорилировании галогенонафталинов. Так, 1-бромнафталин (**32**) реагирует с системой красный фосфор/КОН/ДМСО(H_2O) при 47-70°C (3 ч, аргон), образуя третичный фосфин **33a** и фосфоновую кислоту **34** с выходом 10 и 4%, соответственно. Из реакционной смеси выделен нафталин⁷ (выход 27%, схема 16).

Схема 16



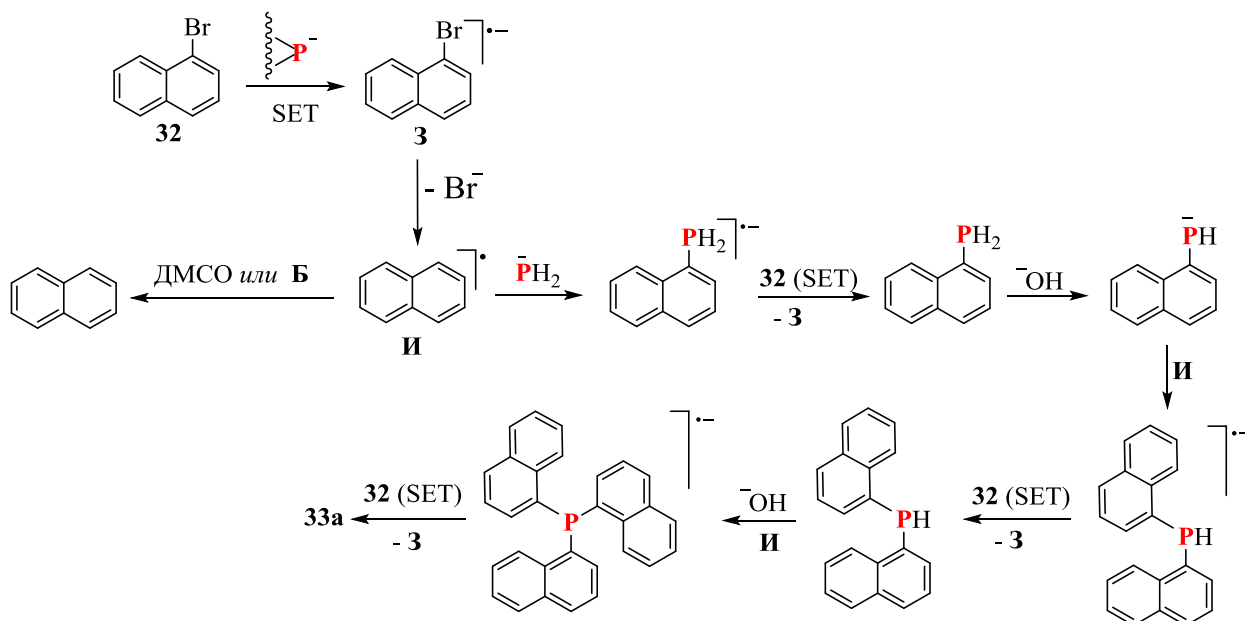
⁷ Подобный факт восстановления мы замечали на примере взаимодействия фосфина (PH_3) с бензилхлоридом и 1-хлорметилнафталином в системе КОН/ДМСО.

Введение в реакцию гидрохинона заметно снижает ее эффективность и селективность: суммарный выход образующейся кислоты **34** и нафталина не превышает 9%. В отсутствие КОН данный процесс не реализуется.

В то же время микроволновая активация (600 Вт, 6 мин) системы красный фосфор/**32**/КОН/ДМСО/(Н₂О) позволяет повысить эффективность, хемоселективность и скорость (в 30 раз) фосфинирования бромнафталина **32** и синтезировать фосфин **33а** с выходом 25%. Выход нафталина (26%) при этом практически не меняется (схема 16).

Анализ полученных результатов, в частности, образование нафталина и ингибирующее влияние гидрохинона на процесс взаимодействия 1-бромнафталина с красным фосфором в сверхосновной системе, позволяет предложить, что инициирующей стадией реакции является генерирование анион-радикала **3** путем переноса электрона (SET) от полифосфид-аниона к 1-бромнафталину (схема 17). В результате фрагментации анион-радикала **3** образуются 1-нафтильный радикал **И** и анион брома. Известное взаимодействие радикала **И** с молекулами Н₂О, ДМСО или **Б** (см. схему 1) приводит к нафталину (схема 17).

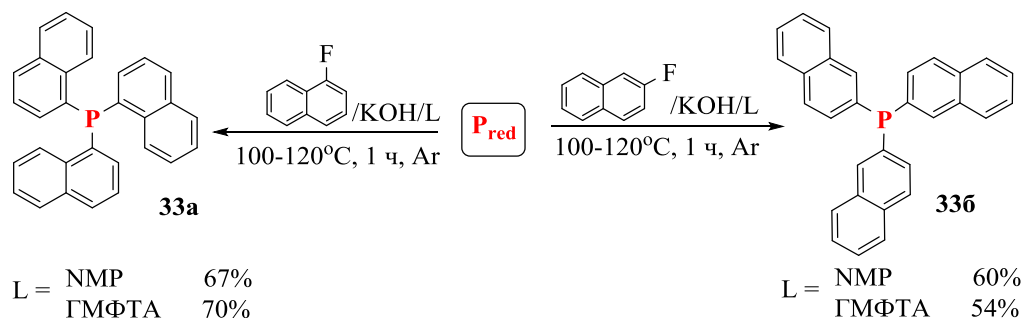
Схема 17



В то же время взаимодействие радикала **И** с фосфид- или полифосфид анионом приводит к целевому фосфину **33а**, образование которого проходит через $\text{S}_{\text{RN}}1$ механизм (Схема 17). Образование фосфоновой кислоты **34** в ходе изучаемой реакции является, по-видимому, результатом взаимодействия полифосфинит-анионов **В** (см. схему 1) с 1-бромнафталином.

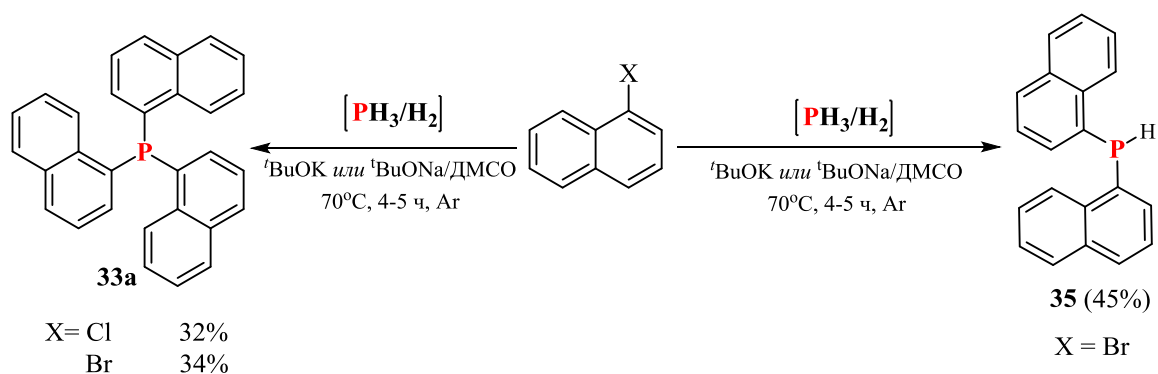
Использование в реакции фосфинирования 1- и 2-фторнафталинов системы красный фосфор/КОН/*L* (*L*= NMP, ГМФТА) и первоначального быстрого нагрева реакционной смеси (до 100-115°C) позволили синтезировать тринафтилфосфины **33а** и **33б** с выходом 70 и 60%, соответственно ($\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ механизм, схема 18).

Схема 18



Мы показали также, что тринафтилфосфин **33a** можно получать фосфинированием 1-хлор- или 1-бромнафталина фосфином, генерируемым из красного фосфора в водном КОН. Реакция реализуется в системах ^tBuOK/ДМСО или ^tBuONa/ДМСО при 70°C (4-5 ч), выход фосфина **33a** - 32 и 34% (схема 19).

Схема 19



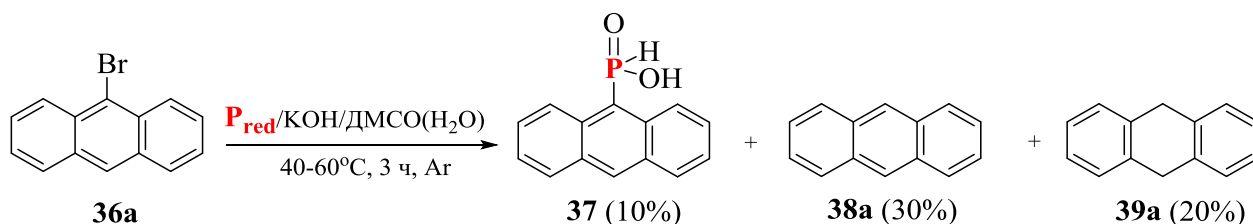
При медленном введении 1-бромнафталина в реакционную смесь и интенсивном токе фосфина, реакцию удастся направить в сторону образования ди(1-нафтил)фосфина **35** (выделен в виде фосфиноксида, выход 45%). Получены комплексы фосфина **33a** с солями Cu(I) и Pd(II) (см. раздел 2.4.1). Последние показывают хорошую активность в реакции Соногаширы.

Таким образом, разработан удобный, селективный синтез тринафтилфосфинов прямой реакцией красного фосфора (или генерируемого из него фосфина) с нафтилгалогенидами в присутствии сверхоснований. Три(1-нафтил)фосфин является высокоэффективным объемным лигандом для множества реакций кросс-сочетания, превосходя по активности большинство распространенных фосфорорганических лигандов.

1.1.4.3. Реакция галогенантраценов с системой красный фосфор/КОН/ДМСО: образование C-P связи и восстановление антраценового кольца

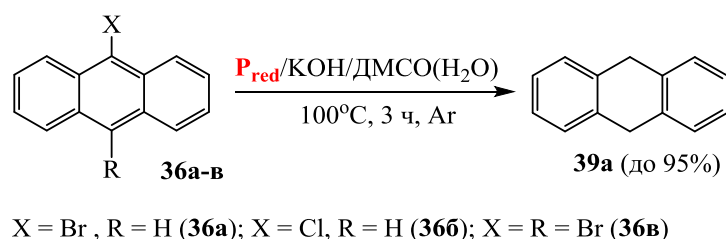
Мы впервые показали, что нагревание (40-60°C, 3 ч) 9-бромантрацена **36a** с красным фосфором в системе КОН/ДМСО в присутствии небольших добавок воды приводит к образованию 9-антраценилфосфиновой кислоты **37** (выход 10%). В этих условиях образуются также антрацен **38a** и 9,10-дигидроантрацен **39a** с выходом 30% и 20%, соответственно (схема 20).

Схема 20



Нагревание 9-бром-, а также 9-хлор- и 9,10-дибромантраценов **36а-в** в системе красный фосфор/КОН/ДМСО(Н₂О) при более высокой температуре (100°C, 3 ч) и использование ~6-9-кратного избытка красного фосфора относительно исходных галогенантраценов **36** позволяет провести изучаемый процесс хемоселективно и синтезировать 9,10-дигидроантрацен **39а** с выходом до 95% (схема 21).

Схема 21



Аналогично протекает реакция восстановления антраценов **38а-в** и акридина до соответствующих дигидропроизводных (схемы 22 и 23).

Так, антрацен **38а**, 9-метилантрацен **38б** и 9,10-дифенилантрацен **38в** взаимодействуют с красным фосфором в системе КОН/ДМСО(Н₂О) при нагревании (100-120°C, 3 ч, аргон), образуя соответствующие 9,10-дигидроантрацены **39а-в** с выходами 62-99% (схема 22).

Схема 22

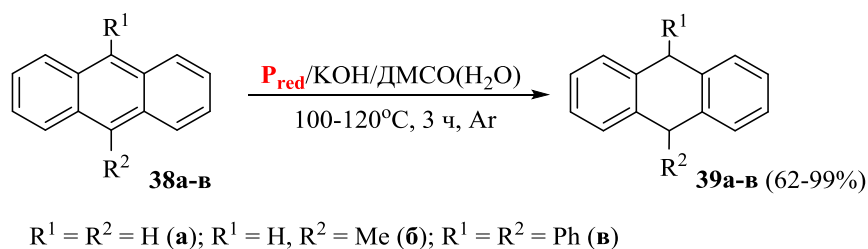


Схема 23

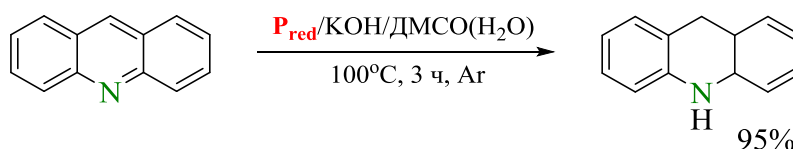
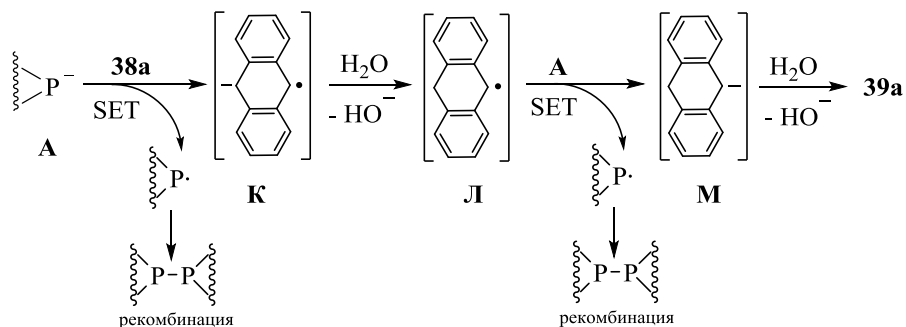


Схема восстановления антраценов и их производных, по-видимому, протекает с участием полифосфид-анионов **А** и вовлечением в процесс стадии одноэлектронного переноса (SET), с последовательным образованием анион-радикала **К**, радикала **Л** и аниона **М** (схема 24 приведена на примере антрацена **38а**).

Схема 24



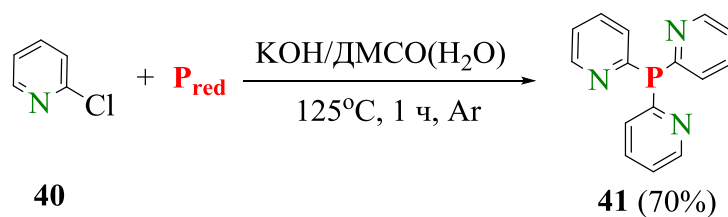
Таким образом, система красный фосфор/КОН/ДМСО(Н₂О) позволяет не только образовывать связь С-Р с галогенантраценами, но также проявляет выраженные восстановительные свойства, легко превращая антрацены и их производные в соответствующие дигидроантрацены и их *N*-аналоги - широко востребованные, но ранее труднодоступные соединения.

1.1.5. Синтез трис(2-пиридил)фосфина из 2-хлорпиридина и элементарного фосфора

Химия трис(2-пиридил)фосфина **41** - эффективного триподального лиганда для направленного синтеза важных скорпионатных комплексов переходных металлов и кластеров продолжает активно развиваться. В значительной степени способствует этому недавно разработанный Б.А. Трофимовым с сотрудниками высоко конкурентоспособный способ получения трис(2-пиридил)фосфина⁸ (выход до 62%) фосфинированием 2-бромпиридина элементарным фосфором в сверхосновной суспензии КОН/ДМСО (3 ч).⁹ В качестве побочного продукта зафиксировано образование трис(2-пиридил)фосфиноксида с выходом 10%. С целью усовершенствования известного способа получения трис(2-пиридил)фосфина мы изучили реакцию коммерчески более доступного 2-хлорпиридина (**40**) с красным фосфором.

Наши эксперименты показали, что фосфинирование хлорпиридина **40** системой красный фосфор/КОН/ДМСО(Н₂О) при нагревании (125°C, 1 ч, аргон) протекает хемоселективно и позволяет синтезировать фосфин **41** с выходом 70% (схема 25).

Схема 25



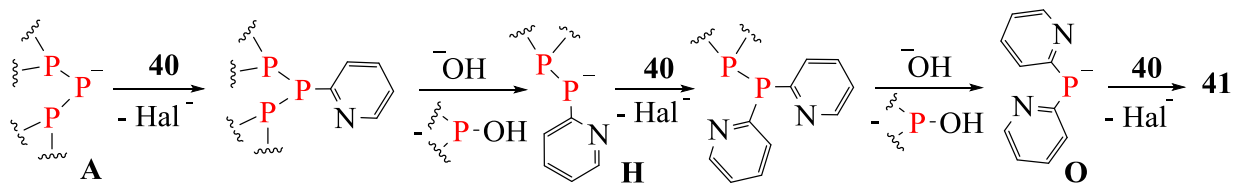
Преимущество и наиболее специфическая особенность разработанного нами синтеза фосфина **41** заключается в том, что ни первичные, ни вторичные соответствующие фосфины не зафиксированы в указанных условиях (ЯМР ³¹P). Этот факт, вероятно, связан с многофазной природой реакционной смеси, состоящей из жидкой фазы (~95% водн. ДМСО и 2-галогенпиридин) и ряда твердых фаз (красный фосфор, нерастворимые полифосфидные олигомеры **A**, возникающие в результате разрыва Р-Р связи полимерной

⁸ По сравнению с традиционными (из PCl₃ и органил-Li- или Mg-реагентов), например: R. J. Bowen *et al.* *J. Organomet. Chem.*, 1998, **554** (2), 181-184; A. M. Kluwer *et al.* *Tetrahedron Letters*, 2007, **48** (17), 2999-3001.

⁹ В. А. Трофимов, А. В. Артем'ев, С. Ф. Малышева, Н. К. Гусарова, Н. А. Белогорлова, А. О. Корочева, Y. V. Gatilov, V. I. Mamatyuk, *Tetrahedron Lett.*, **2012**, 53, 2424-2427.

сетки фосфора, и частицы КОН, мало растворимые в ДМСО). Полифосфид-анионы **A** постепенно экстрагируются в небольших количествах в жидкую фазу, где они вступают в реакцию с большим избытком галогенипиридинов. Это приводит к быстрому образованию фосфина **41** через первичные (**H**) и вторичные (**O**) промежуточные фосфиновые предшественники (схема 26).

Схема 26



Скорость каждого следующего акта нуклеофильного замещения должна увеличиваться при переходе от анионов **A** к анионам **H** и **O** из-за нарастающего усиления нуклеофильности этих промежуточных частиц. Плохая растворимость КОН в ДМСО, и, следовательно, его низкая концентрация в жидкой фазе, объясняет неспособность гидроксид-иона конкурировать с фосфид- и полифосфид-анионами **A**, **H**, **O** за нуклеофильное замещение иона галогена в молекуле 2-галопиридина **40**.

Таким образом, прямое образование связи $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-P}$ из 2-хлорпиридина и красного фосфора в присутствии сверхоснования КОН/ДМСО легло в основу самого удобного в настоящее время метода синтеза важного полифункционального третичного фосфина **41**.

1.2. Прямые реакции электрофилов с элементарным фосфором в системе КОН/Н₂O/органический растворитель/катализатор межфазного переноса: образование связи $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-P(O)}$

1.2.1. Синтез алкил-Н-фосфиновых и -фосфоновых кислот из алкилбромидов и красного фосфора

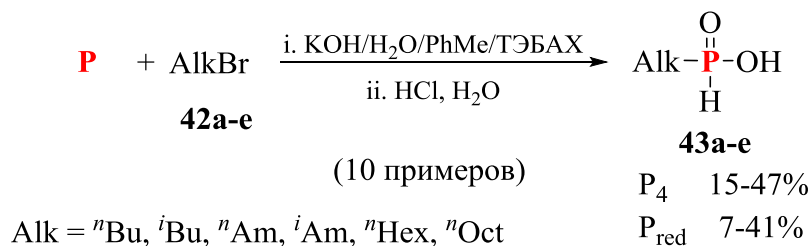
Органические *H*-фосфиновые, RP(O)H(OH) , и фосфоновые, RP(O)(OH)_2 , кислоты в настоящее время широко исследуются и применяются в качестве перспективных лигандов для металлокомплексных катализаторов, индуцирующих многие типы превращений, предшественники лекарственных средств, модификаторы разнообразных поверхностей, экстрагенты, эмульгаторы и строительные блоки для фосфорорганического синтеза. Это объясняет возросший интерес к разработке новых удобных методов синтеза органических *H*-фосфиновых и фосфоновых кислот, традиционные способы получения которых требуют использование вредных, агрессивных и дорогих алкил- или арилдихлорфосфинов.

Мы разработали технологически и экологически приемлемый одnoreакторный синтез алкил-*H*-фосфиновых и фосфоновых кислот путем прямого фосфинилирования алкилбромидов (AlkBr , **42**) элементарным фосфором в условиях межфазного катализа (МФК). Ранее Б. А. Трофимов с сотрудниками показал,¹⁰ что алкилбромиды взаимодействуют в системе красный фосфор/КОН/Н₂O/ТГФ (или 1,4-диоксан) (мольное отношение $\text{AlkBr} : \text{P}_{\text{red}} : \text{KOH}$ составляло 1 : 1.25 : 5) при 60-96°C в присутствии триэтилбензиламмоний хлорида (ТЭБАХ) – катализатор межфазного переноса, образуя триалкилфосфиноксиды с выходом 9-44%.

¹⁰ (а) Н. К. Гусарова, С. Ф. Малышева, Т. Н. Рахматулина, В. И. Дмитриев, С. И. Шайхудинова, Л. М. Синеговская, Б. А. Трофимов, *Журнал общей химии* **1990**, 60, 828-832; (б) авт. свидетельство SU 1680703, **1989**, Б.И. №36, 1991.

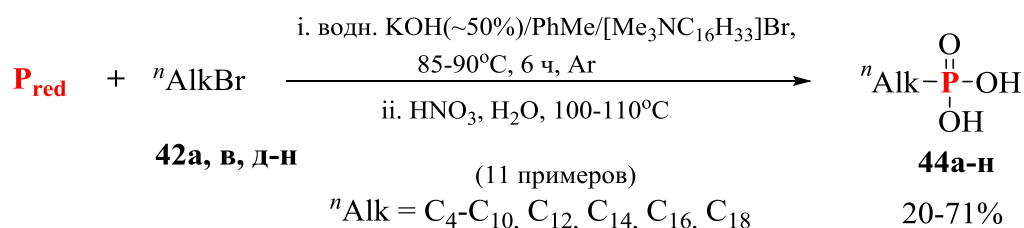
Систематически и предметно изучая эту реакцию на примере *n*-гексилбромида **42д** мы смогли направить его фосфинилирование элементарным (белым и красным) фосфором в сторону преимущественного образования *n*-гексил-*H*-фосфиновой кислоты **43д**. В лучших условиях: мольное соотношение *n*-гексилбромида **42д** : Р : КОН (1 : 3.3 : 10), катализатор – ТЭБАХ (5.5 мол%), органический растворитель – толуол, температура – 60-62°C выход кислоты **43д** 41-47%. Важно, что для направления реакции на образование кислоты **43д** необходимо медленно (2 ч) по каплям добавлять раствор *n*-гексилбромида в толуоле к системе Р/(водн.КОН ~50%)/толуол/ТЭБАХ. Найденные условия были использованы для фосфинилирования ряда других алкилбромидов **42а-е** элементарным фосфором и синтеза кислот **43а-е**.

Схема 27



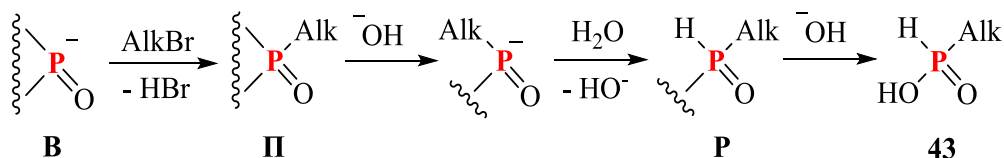
В тоже время используя мицеллярный катализатор – цетилтриметиламмоний бромид вместо ТЭБАХ в вышеупомянутой системе и повышение температуры до 85-90°C, применяя одновременно метод подкисления/окисления азотной кислотой удается получать алкилфосфоновые кислоты **44** с выходом 20-71% (в основном 40-60%).

Схема 28



В изученном процессе полифосфинит-анионы **В**, выигрывая конкуренцию у полифосфид-анионов **А**, реагируют с алкилбромидом и в результате последовательного расщепления оставшихся связей Р-Р в промежуточных соединениях (**II** и **Р**) гидроксид-анионами образуют фосфиновые кислоты **43** (схема 29).

Схема 29



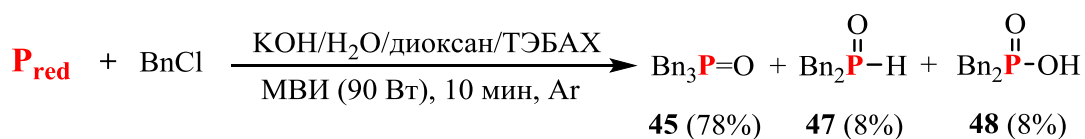
Таким образом, разработаны условия удобного синтеза алкил-*H*-фосфиновых и фосфоновых кислот из алкилбромидов и элементарного фосфора в условиях межфазного катализа.

1.2.2. Фосфорилирование бензилхлоридов элементарным фосфором

Условия межфазного катализа оказались также подходящими для синтеза трибензилфосфиноксида **45** и не известного до наших исследований трис(4-винил)бензилфосфиноксида **46** из соответствующих бензилхлоридов и элементарного фосфора.

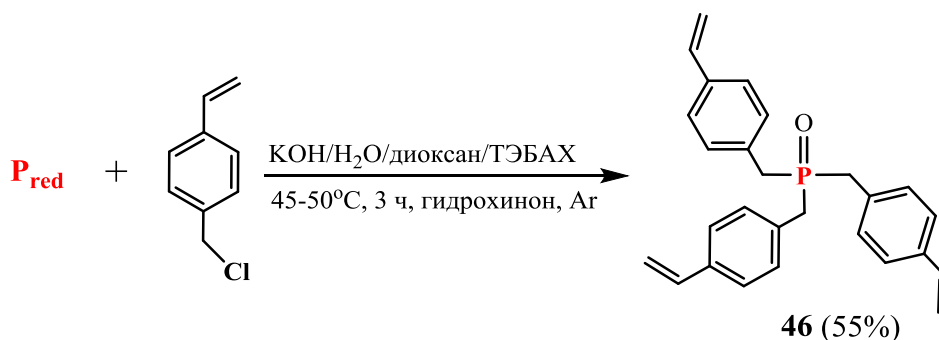
Так, Б. А. Трофимов с сотрудниками впервые осуществили реакцию бензилхлорида в суспензии красный фосфор/60% водн. КОН/диоксан/ТЭБАХ протекающую при нагревании (90°C, 3 ч) и приводящую к образованию фосфиноксида **45** (выход до 61%).¹¹ В настоящей работе мы показали, что 10-минутное воздействие микроволнового излучения (90 Вт) на указанную реакционную смесь позволяет не только ускорить этот процесс, но и повысить его эффективность (выход фосфиноксида **45** составил 78%). Кроме того из реакционной смеси были выделены вторичные фосфиноксид **47** и кислота **48** с суммарным выходом 16% (схема 30).

Схема 30



Нами обнаружено, 4-винилбензилхлорид - бифункциональный электрофил, содержащий бензилхлоридный и стирольный фрагменты, в условиях межфазного катализа, реагирует с красным фосфором в системе (56% водн. КОН)/диоксан/ТЭБАХ/гидрохинон при 45-50°C хемоселективно (только с участием бензилхлоридной группы), образуя трис(4-винилбензил)фосфиноксид (**46**) с выходом 55% (схема 31).

Схема 31



Из реакционной смеси выделен также не растворимый в органических растворителях и воде сшитый полимер фосфиноксида **46**. Последний становится преимущественным при проведении реакции без гидрохинона или при дополнительном воздействии МВИ (600 Вт, 3 мин).

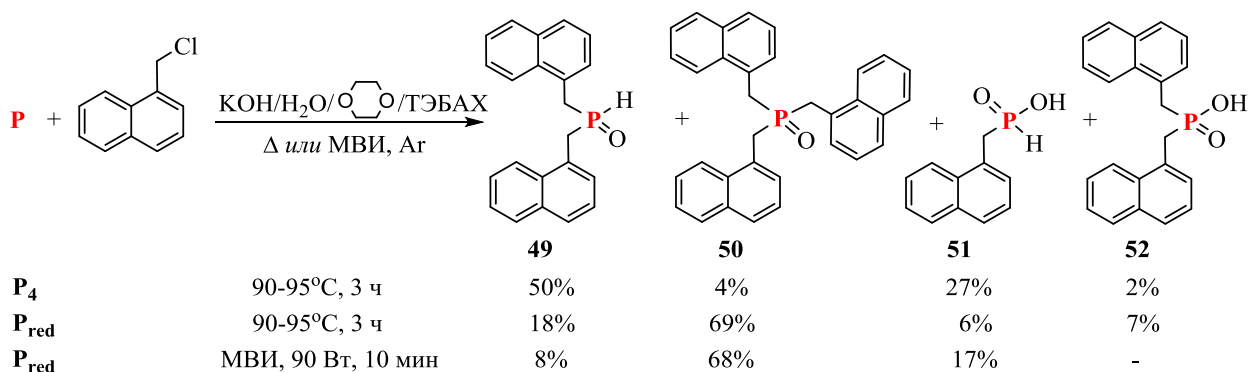
Таким образом, прямая реакция бензил- и 4-винилбензилхлоридов с элементарным фосфором в присутствии сильного основания позволяет легко формировать связи $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-P(O)}$ и получать перспективные фосфорорганические соединения. Так, комбинирование в структуре фосфиноксида **46** трех винильных заместителей и фосфиноксидной группировки, является принципиально новым подходом к созданию фосфорсодержащих дендримерных структур (см. раздел 2.3.2), широко используемых в координационной химии и катализе.

¹¹ Б. А. Трофимов, Н. К. Гусарова, С. Ф. Малышева, С. И. Шайхудинова, Н. А. Белогорова, Т. И. Казанцева, Б. Г. Сухов, Г. В. Плотникова, *Журнал общей химии*, **2005**, 75, 724-728.

1.2.3. Реакция 1-нафтилметилхлорида с элементарным фосфором

Мы нашли, что белый и красный фосфор реагируют с 1-хлорметилнафталином в системе 60% водн. КОН/1,4-диоксан (или бензол)/ТЭБАХ, образуя в качестве основных продуктов бис(1-нафтилметил)фосфиноксид **49** (выход в случае белого фосфора до 50%) или трис(1-нафтилметил)фосфиноксид **50** с выходом 69% (при использовании красного фосфора). В качестве побочных продуктов выделены (после обработки реакционной смеси соляной кислотой) 1-нафтилметил- (**51**) и бис(1-нафтилметил)фосфиновые (**52**) кислоты (схема 32).

Схема 32



Преимущественное образование вторичного фосфиноксида **49** при фосфинилировании 1-нафтилметилхлорида белым фосфором можно объяснить более легким расщеплением Р-Р-связей в напряженной тетраэдрической молекуле P_4 по сравнению с макромолекулой красного фосфора и, следовательно, большей концентрацией в случае белого фосфора фосфорцентрированных нуклеофилов, которые далее реагируют с 1-хлорметилнафталином, давая преимущественно продукты неполного нафтилметиления фосфора (**49**, **51**, **52**). При этом соответствующих органических фосфинов практически не образуется, несмотря на проведение всех стадий эксперимента в инертных условиях, т. е. полифосфинит- и фосфинит-ионы, генерируемые из элементарного фосфора под действием сильного основания, выигрывают у полифосфид- и фосфид-анионов в этом процессе конкуренцию за электрофил по аналогии с выше приведенными схемами (схемы 2, 4, 6, 8, 9, 37) фосфинилирования органилгалогенидов и слабоэлектрофильных алкенов.

Микроволновая активация (90 Вт, 10 мин) реакции 1-нафтилметилхлорида с красным фосфором в системе водн. КОН (~60%)/1,4-диоксан (или бензол)/ТЭБАХ позволила более эффективно воздействовать на расщепление Р-Р-связей в макромолекуле красного фосфора, что в свою очередь привело к увеличению концентрации фосфорцентрированных нуклеофилов в реакционной среде и отразилось на скорости и селективности данного процесса (схема 32). В тоже время система $RH_3/KOH/DMCO(H_2O)$ преимущественно восстанавливает 1-нафтилметилхлорид до 1-метилнафталина (77%).

Таким образом, прямая реакция 1-хлорметилнафталина с элементарным фосфором в присутствии сильных оснований позволяет получать перспективные фосфорорганические соединения. Например, третичный фосфиноксид **52** является люминофором: его спектр люминесценции практически не отличается от такового для нафталина. Сочетание в структуре молекулы люминесцирующих заместителей и фосфиноксидной группировки, специфически комплексующей редкоземельные элементы, является принципиально новым подходом к созданию жидких и твердых сцинтиляторов с заданными характеристиками, в частности, для решения такой фундаментальной проблемы, как детектирование нейтрино.

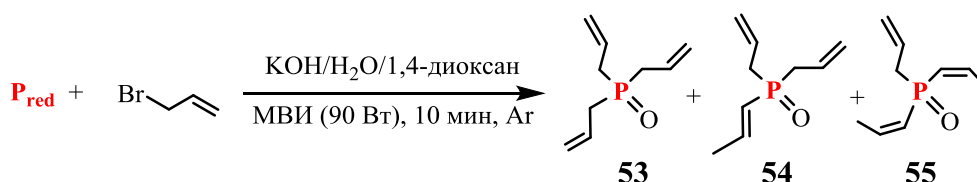
1.2.4. Микроволновая активация фосфорилирования аллилбромида в условиях межфазного катализа

Микроволновой метод активации реакции электрофилов с красным фосфором оказался также успешным для повышения скорости, эффективности и хемоселективности фосфорилирования аллибромидом.

Так, ранее сообщалось,¹² что аллилбромид реагирует с красным фосфором при нагревании (70-75°C, 5 ч) в системе KOH/H₂O/1,4-диоксан/ТЭБАХ, образуя смесь третичных ненасыщенных фосфиноксидов (суммарный выход до 23%), среди которых преобладает ожидаемый три(пропен-2-ил)фосфиноксид, а также продукты его прототропной изомеризации: ди(пропен-2-ил)(*E*-пропен-1-ил)-, ди(пропен-2-ил)(*Z*-пропен-1-ил)-, (пропен-2-ил)(*Z*-пропен-1-ил)(*E*-пропен-1-ил)-, ди(*E*-пропен-1-ил)(пропен-2-ил)-, ди(*Z*-пропен-1-ил)(пропен-2-ил)-, три(*E*-пропен-1-ил)- и ди(*E*-пропен-1-ил)(*Z*-пропен-1-ил)фосфиноксиды.

Наши эксперименты показали, что 10-минутное микроволновое облучение (мощность 90 Вт) красного фосфора с аллилбромидом в условиях межфазного катализа приводит к образованию фосфиноксидов **53-55**, с суммарным выходом 25% при их мольном соотношении 2.5:2:1.8, соответственно (схема 33).

Схема 33

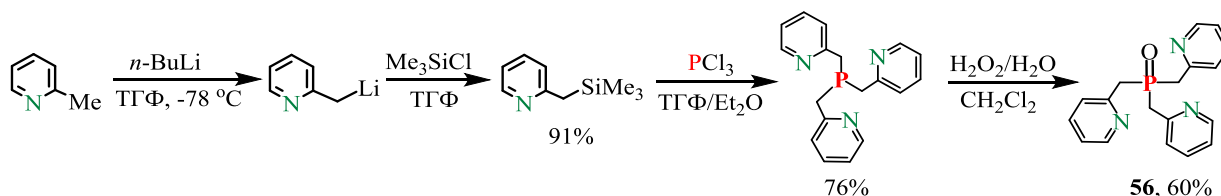


Полученная смесь третичных фосфиноксидов **53-55** проявляет свойства эффективного собирателя при флотации халькопирит-кубанитовых руд, позволяет повысить селективность извлечения меди в медный концентрат, а также сократить потери никеля.

1.2.5. Реакция 2-пиколилхлорида с элементарным фосфором

Известные методы синтеза трис(2-пиколил)фосфиноксида **56** - полидентатного лиганда для конструирования многоцелевых металлокомплексов не экологичны, поскольку требуют использования хлоридов фосфора и металлоорганических реагентов. Так, недавно предложен многостадийный способ получения этого фосфиноксида **56** из α -пиколиллития и Me₃SiCl, и взаимодействие образующегося α -пиколилтриметилсилана с PCl₃ с последующим окислением трис(2-пиколил)фосфина H₂O₂ до целевого фосфиноксида **56** (схема 34).¹³

Схема 34

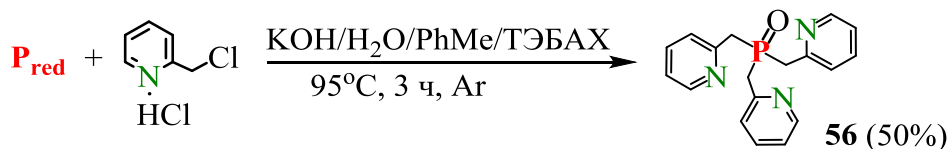


¹² С. Ф. Малышева, Б. Г. Сухов, Н. К. Гусарова, А. В. Афонин, С. И. Шайхудинова, Т. И. Казанцева, Н. А. Белогорлова, В. А. Куимов, Г. В. Плотнокова, Б. А. Трофимов, *Журнал общей химии* **2004**, 74, 1182-1186.

¹³ С. Hettstedt, M. Unglert, R. J. Mayer, A. Frank, K. Karaghiosoff, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, (9), 1405-1414.

Мы разработали одностадийный технологичный и отвечающий требованиям зеленой химии метод синтеза трис(2-пиколил)фосфиноксида **56** реакцией красного фосфора с 2-пиколилхлоридом, генерируемым *in situ* из коммерчески доступного гидрохлорида 2-(хлорметил)пиридина и щелочи. В лучших условиях: система KOH/H₂O/PhMe/ТЭБАХ, температура 95°C (3 ч) выход фосфиноксида **56** составил 50% (схема 35).

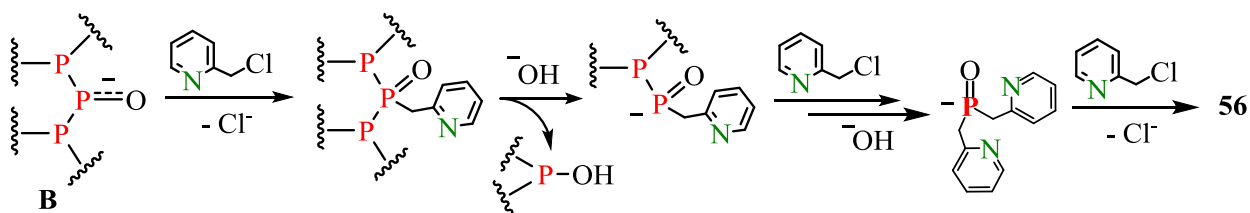
Схема 35



В аналогичных условиях белый фосфор реагирует с 2-пиколилхлоридом менее эффективно и неселективно: выход фосфиноксида **56** не превышает 22%. Кроме него в реакционной смеси идентифицированы бис(2-пиколил)фосфиноксид и 2-пиколилфосфинат калия, суммарный выход которых ~ 12% (данные ЯМР ³¹P).

Таким образом, фосфорилирование 2-пиколилхлорида элементарным фосфором в присутствии сильного основания приводит к образованию связей C_{sp}³-P(O), что свидетельствует об участии в этом процессе фосфинит-анионов **B** (схема 36).

Схема 36



2. Развитие химии фосфинов и фосфинхалькогенидов

Ставшие доступными первичные, вторичные и третичные фосфины и фосфинхалькогениды, синтезированные на основе элементарного фосфора, были использованы нами как реакционноспособные строительные блоки для синтеза востребованных ФОС, а также как лиганды для дизайна новых металлокомплексов и металлокластеров.

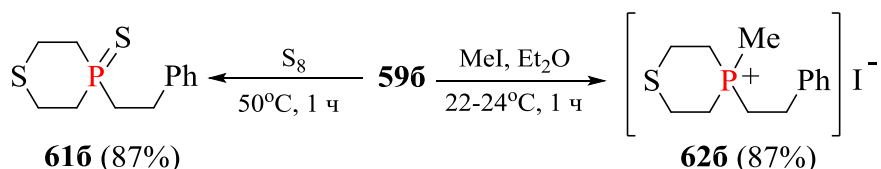
2.1. Фосфинирование фуллерена C₆₀ фосфино-водородной смесью

Фосфино-водородная смесь была успешно использована для фосфинирования фуллеренов. Оказалось, что в условиях радикального инициирования (25 мас.% ДАК, 65–70°C, 6–11 ч, ксилол) фуллерен C₆₀ реагирует с фосфином, образуя функциональные фосфорсодержащие олигофуллерены **57a** и **57б** с выходом 32% и 18%, соответственно. Согласно данным спектроскопии ЯМР (¹H, ³¹P), ИК и рентгеноспектрального энергодисперсионного микроанализа (РСЭДМА), синтезированные олигофуллерены **57a,б** содержат функциональные группы фосфиновых и фосфиновых кислот, соотношение которых зависит в первую очередь от времени реакции и составляет ~ 7 : 1 (для олигофуллерена **57a** время пропускания фосфина – 6 ч) и 1.5 : 1 (для олигофуллерена **57б** время реакции – 11 ч). Следует отметить, что на первой стадии фосфинирования фуллерена C₆₀ фосфином образуются олигоаддукты типа (H₂P)_mC₆₀H_m (**O**), т. е. содержащие функции первичных фосфинов, которые при обработке на свету и воздухе

Схема 37



Схема 39



Синтезированные 4-органил-1,4-тиафосфинаны являются перспективными бидентатными лигандами, хелатирующими экстрагентами и реакционноспособными строительными блоками для органического синтеза.

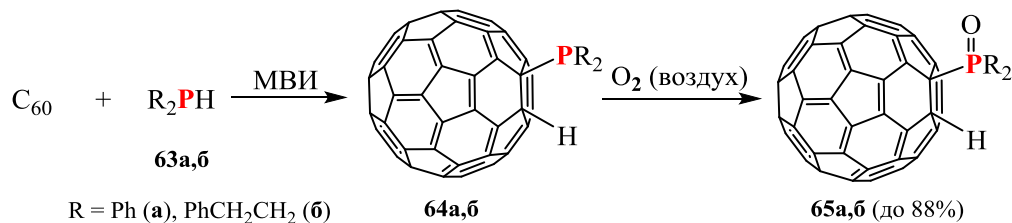
2.3. Вторичные фосфины и фосфинхалькогениды в синтезе новых фосфорорганических соединений

2.3.1. Фосфинирование фуллерена C₆₀ вторичными фосфинами

Несмотря на высокий поток публикаций в области химии фуллеренов, статьи, посвященные фосфорсодержащим производным фуллеренов, занимают скромное место. Единичными остаются данные о синтезе соединений, в которых фуллереновое ядро непосредственно связано с атомом фосфора.

Мы нашли, что для формирования связи фуллерен-Р можно успешно использовать микроволновую активацию. Так, вторичные фосфины **63a,б** реагируют с фуллереном C₆₀ под действием МВ излучения (Anthon Paar, 30-38 Вт, 200-270°C, 1-2 ч) в среде 1-хлор-, 1-метил-, 1-метоксинафталинов (или без растворителя), давая третичные фосфины **64a,б**, которые легко окисляются в присутствии воздуха до соответствующих фосфиноксидов **65a,б** (схема 40).

Схема 40



В лучших условиях: МВИ (30-38 Вт, 270°C, 1 ч, растворитель - 1-метоксинафталин) выход аддукта **65a** составил 88%. Фосфин **63б** менее активен в этой реакции: соответствующий фосфиноксид **65б** был получен с небольшим выходом (18%) при МВ облучении фуллерена C₆₀ в среде фосфина **63б**. При этом зафиксировано образование олигомерных полиаддуктов.

2.3.2. Радикальное присоединение РН-соединений к полиалкенам: синтез полифосфинов и полифосфинхалькогенидов

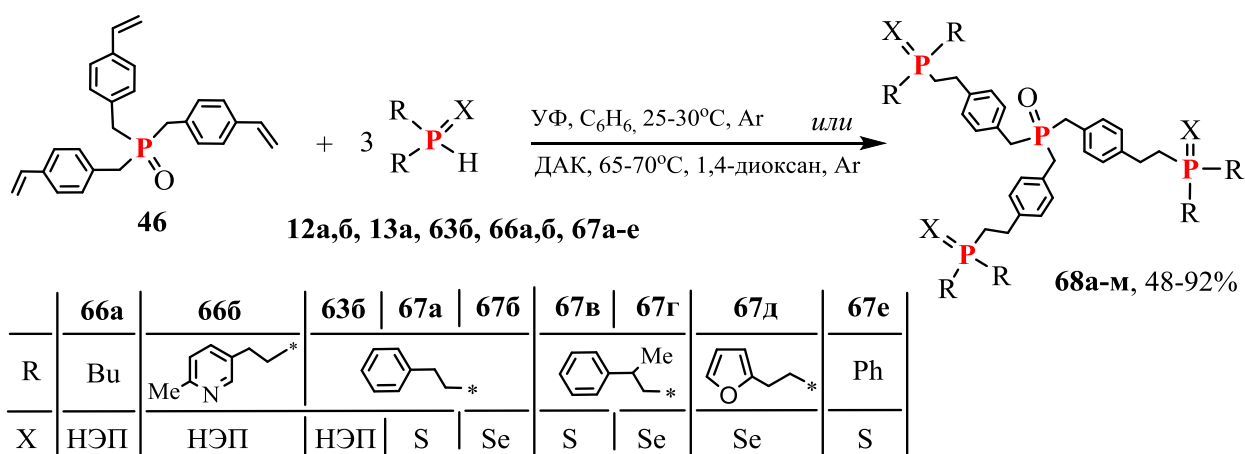
Полидентатные лиганды, содержащие фосфиновые фрагменты, широко используются для дизайна многоцелевых металлокомплексов. Обычные синтезы этих лигандов являются трудоемкими и многоступенчатыми и предполагают использование хлоридов фосфора.

Мы предлагаем атом-экономный, экологически приемлемый и эффективный синтез новых полифосфинов и полифосфинхалькогенидов путем фосфинирования доступных сейчас полиалкенов: трис(4-винилбензил)фосфиноксида **46** (его синтез см. раздел 1.2.2) и

тетравинилового эфира пентаэритрита, получаемого из пентаритрита и ацетилена в присутствии сверхсильных оснований.

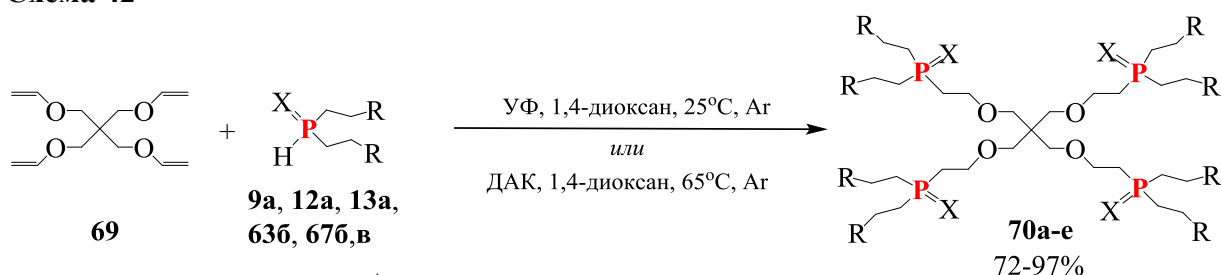
Как показали наши эксперименты, в свободно-радикальных условиях полиалкен **46** присоединяет региоселективно вторичные фосфины **63б**, **66а,б**, фосфинсульфиды **12а,б**, **67а,б,г** и фосфинселениды **13а**, **67в,д,е** давая анти-Марковниковские триаддукты **68а-м** с выходами 48-92%. Исчерпывающее присоединение реализуется в инертной атмосфере (аргон) при мольном соотношении алкен **46** : $R_2P(X)H = 1 : 3$ под действием УФ-облучения (25-30°C, бензол) или в присутствии ДАК (65-70°C, 1,4-диоксан) (схема 41).

Схема 41



Мы разработали также удобный подход к синтезу новых семейств разветвленных функциональных тетрафосфинов и тетрафосфинхалькогенидов, содержащих алкоксигруппы, путем свободно-радикального присоединения РН-аддендов: вторичных фосфинов **9а**, **63б**, фосфинсульфидов **12а**, **67а** и фосфинселенидов **13а**, **67б** к тетравиниловому эфиру пентаэритрита **69**. Исчерпывающее тио(селено)фосфинилирование протекает при мольном соотношении реагентов РН-адденд : **69** = 4 : 1 под действием УФ-облучения (комнатная температура, 3-5 ч) или в присутствии ДАК (65°C, 7-14 ч) с образованием тетрааддуктов **70а-е** с выходом 72-97% (схема 42).

Схема 42



R = Ph, X = НЭП (**63б**, **70а**); R = $t\text{BuC}_6\text{H}_4$, X = НЭП (**9а**, **70б**);

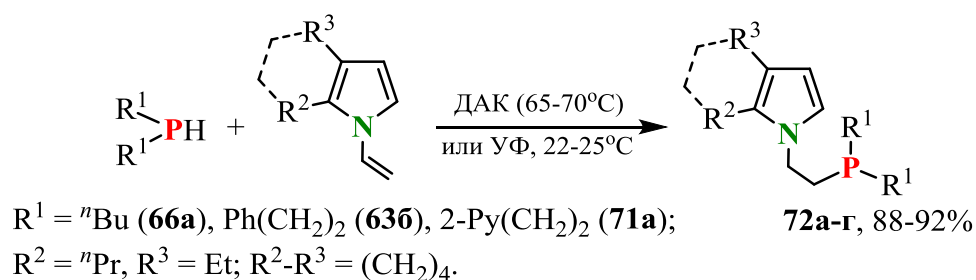
R = Ph, X = S (**67б**, **70в**); R = $t\text{BuC}_6\text{H}_4$, X = S (**12а**, **70г**); R = Ph, X = Se (**67в**, **70д**); R = $t\text{BuC}_6\text{H}_4$, X = Se (**13а**, **70е**)

На примере тетрафосфинов **70а,б** показано, что они практически количественно окисляются кислородом воздуха и элементарными серой и селеном до соответствующих тетрафосфинхалькогенидов **70в-е**.

2.3.3. Гидрофосфинирование *N*-винилпирролов вторичными фосфинами

Мы нашли, что в условиях радикального инициирования (ДАК, 65-70°C или УФ-облучение) вторичные фосфины присоединяются к *N*-винилпирролам региоспецифично, образуя с высоким выходом (88-92%) диорганил-2-(1-пирролил)этилфосфины (**72а-г**) - реакционноспособные строительные блоки для органического синтеза, перспективные *P,N*-лиганды для дизайна металлокомплексных катализаторов, полупродукты для создания биологически активных препаратов, ионных жидкостей, люминофоров.

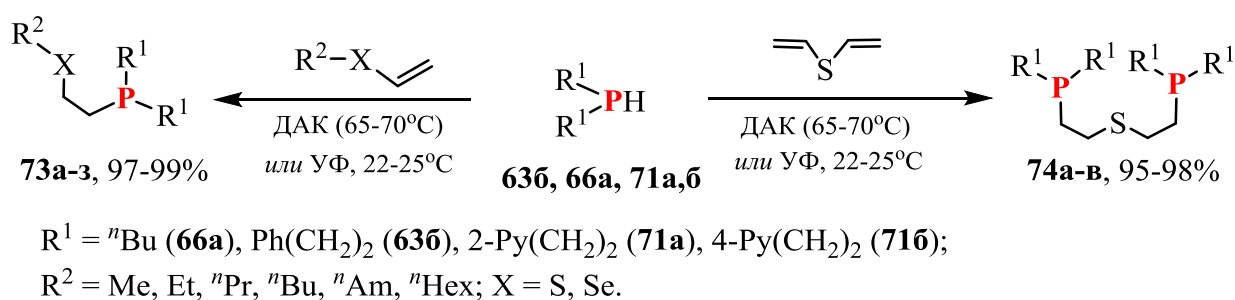
Схема 43



2.3.4. Радикальное присоединение вторичных фосфинов к алкилвинилсульфидам, алкилвинилселенидам и дивинилсульфиду

Винилсульфиды и винилселениды в присутствии ДАК (0.5-1.5 мас%, 65-70°C) или при УФ-облучении реагируют со вторичными фосфинами региоселективно, образуя практически с количественным выходом функциональные диорганил(2-алкилхалькогенил)этилфосфины (**73а-з**) – перспективные полидентные лиганды и комплексообразователи. Дивинилсульфид взаимодействует с двумя молекулами вторичных фосфинов в условиях радикального инициирования, образуя региоселективно диаддукты **74а-в** (выход до 98%, схема 44).

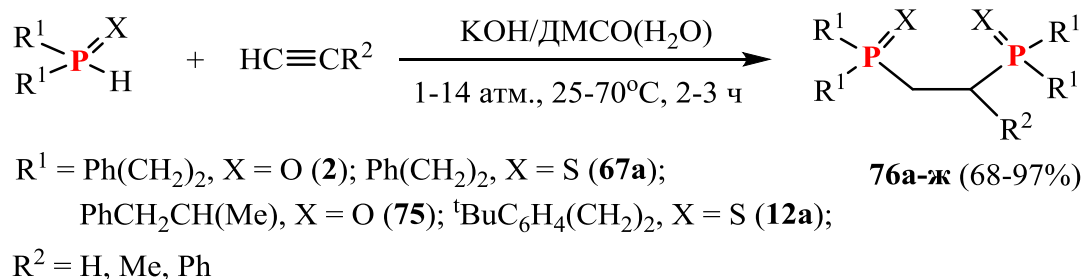
Схема 44



2.3.5. Взаимодействие вторичных фосфинхалькогенидов с ацетиленами

Мы нашли, что вторичные фосфиноксиды (**2**, **75**) и фосфинсульфиды (**15а**, **67а**) реагируют с ацетиленом, метилацетиленом и фенилацетиленом в сверхосновной системе КОН/ДМСО в мягких температурных условиях (25-70°C, 2-3 ч) как при атмосферном, так и при повышенном давлении (автоклав), образуя дифосфиндихалькогениды (**76а-ж**) – продукты двойного α,β -присоединения с выходом 68-97% (Схема 45).

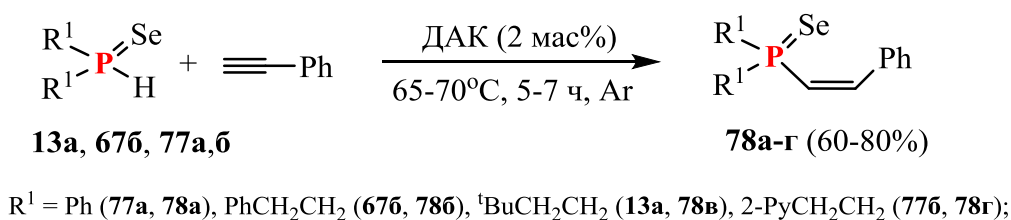
Схема 45



Оказалось, что в разработанных нуклеофильных условиях вторичные фосфинселениды реагируют с ацетиленами иным путем, образуя сложную смесь неидентифицированных фосфорорганических соединений (данные ЯМР ^{31}P).

Реализовать реакцию присоединения вторичных фосфинселенидов к тройной связи удалось в присутствии радикальных инициаторов. Так, вторичные фосфинселениды **13a**, **676**, **77a,б** реагируют с фенилацетиленом (мольное соотношение фосфинселенид : фенилацетилен = 1 : 3) при нагревании ($65^\circ C$, 5-7 ч) в присутствии ДАК (2 мас%), образуя анти-Марковниковские моноаддукты **78a-г** предпочтительно Z-конфигурации с выходом 60-80% (схема 46).¹⁴

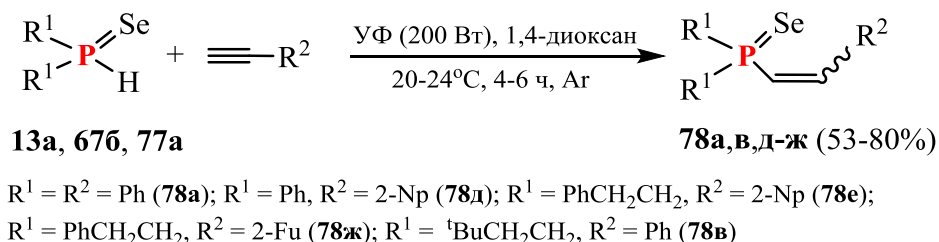
Схема 46



На примере фосфинселенида **676** было показано, что микроволновая активация (600 Вт) данной реакции позволяет снизить ее время до 8 мин и получить моноаддукт **786** с выходом 70%. При этом нарушается стереоселективность присоединения: моноаддукт **786** образуется в виде Z/E-изомеров в соотношении $\sim 1 : 1$.

Стереоселективность присоединения вторичных фосфинселенидов **13a**, **676**, **77a** к арилацетиленам нарушается также в случае УФ-облучения реакционной смеси. В этих условиях были синтезированы Z/E-изомеры (их соотношение = 35-60 : 40-65) моноаддуктов **78a,в,д-ж** с выходом 53-80% (схема 47).

Схема 47



Таким образом, нуклеофильное двойное α,β -присоединение вторичных фосфиноксидов и фосфинсульфидов к ацетиленам является удобным и эффективным методом синтеза дифосфиндихалькогенидов – перспективных полидентатных лигандов для дизайна металлокомплексных катализаторов. Разработана также реакция вторичных

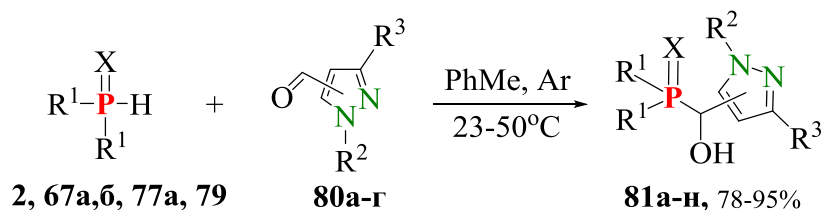
¹⁴ Совместно с д.х.н. Артемьевым А.В.

фосфинселенидов с арилацетиленами, протекающая в условиях радикального инициирования и приводящая к редкому семейству изомерно чистых алкенов, несущих фосфинселенидный и ароматические заместители – реакционноспособные строительные блоки для органического и элементоорганического синтеза.

2.3.6. Взаимодействие вторичных фосфинхалькогенидов с арилкарбальдегидами

Бескаталитической реакцией между доступными вторичными фосфинхалькогенидами ($R_2P(X)H$; $R = Ph, (CH_2)_2Ph$, $X = O, S, Se$, **2**, **67a,б**, **77a**, **79**) и 4- и 5-пиразолкарбальдегидами **80a-г** при 23-50°C в толуоле было синтезировано новое семейство перспективных мультидентатных лигандов и предшественников лекарственных средств, халькогенофосфорилгидроксиметилпиразолов **81a-н**.

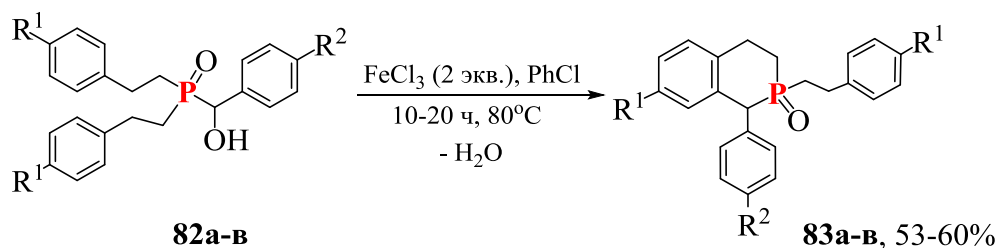
Схема 48



$R^1 = (CH_2)_2Ph$; $X = O$ (**2**); $R^1 = (CH_2)_2Ph$; $X = S$ (**67a**); $R^1 = (CH_2)_2Ph$; $X = Se$ (**67б**);
 $R^1 = Ph$, $X = Se$ (**77a**); $R^1 = Ph$, $X = O$ (**79**); $R^2 = Me, ^iPr$; $R^3 = H, Me$

Также мы разработали способ внутримолекулярной гетероциклизации α -гидрокси-(2-арилэтил)фосфиноксидов **82a-в**, легко получаемых из доступных стиролов, фосфина и альдегидов. Циклизация протекает в присутствии $FeCl_3$ при 80°C, выход бензофосфоринан-2-оксидов **83a-в** составил 53-60%.

Схема 49



a: $R^1 = R^2 = H$; **б:** $R^1 = t-Bu$, $R^2 = H$; **в:** $R^1 = H$, $R^2 = Cl$

Таким образом, был разработан атом-экономный высокоэффективный синтез нового семейства пиразолфосфинхалькогенидных ансамблей, разделенных гидроксиметиленовым спейсером. Такие соединения представляют собой новые перспективные лиганды для металлокомплексов, которые могут служить ключевыми компонентами оптоэлектроники с чрезвычайно низким энергопотреблением, а также прекурсорами лекарственных препаратов.

Также была разработана оригинальная стратегия синтеза (без использования PCl_3) новой группы бензофосфоринанов, а именно бензофосфоринан-2-оксидов, из красного фосфора, стиролов и альдегидов.

2.4. Химия фосфинов – синтез металлокомплексов и металлокластеров

2.4.1. Синтез Pd(II) и Cu(I) комплексов с три(1-нафтил)фосфиновым (Np_3P) лигандом

Сообщалось,¹⁵ что три(1-нафтил)фосфин (**33a**) легко циклометаллируется $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ или $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$ в 8-положении одной нафтильной группы фосфина **33a** с образованием мостиковых димеров, которые оказались отличными прекатализаторами реакции Хека.

Мы обнаружили, что фосфин **33a** легко реагирует с хлормодифицированными димерами **84a,b** в молярном соотношении 2 : 1 (ацетон, 20-40°C, 30 мин), образуя только моноядерные палладациклы **85a,b** с выходом 97 и 67%, соответственно (схема 50). Трансциклопалладирование три(1-нафтил)фосфина димерами **85a,b** в этих условиях не происходит.

Схема 50

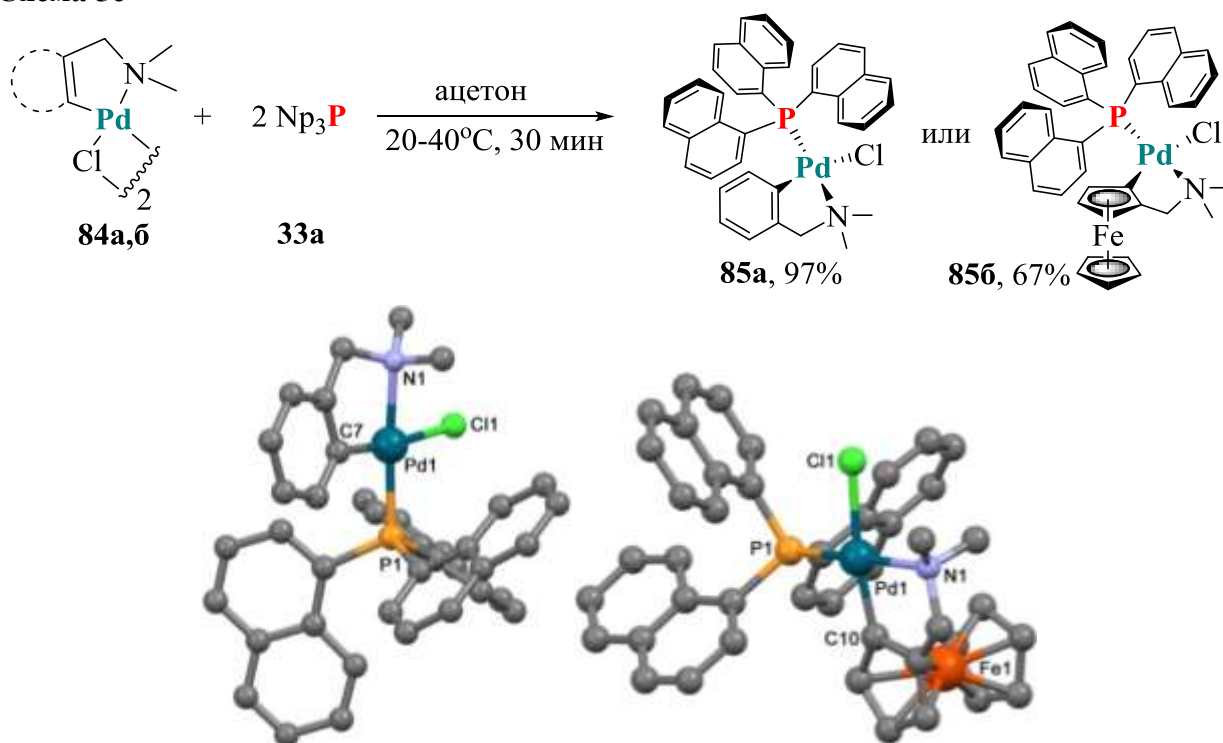


Рис. 1. Молекулярные структуры комплексов **85a,b**

Циклопалладированные комплексы **85a,b** проявляют хорошую каталитическую активность в реакции Соногаширы в относительно мягких условиях (CuI , Et_3N , PhH , 75°C). Каталитическая активность синтезированных комплексов сравнима с таковой, описанной для аналогичных комплексов Pd с трифенилфосфином.

Первый комплекс Cu(I) с три(1-нафтил)фосфином, а именно $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{Np}_3\text{P})\text{I}]$ (**86**), получен из CuI , фосфина **33a**, 1,10-фенантролина (эквимольное отношение, CH_2Cl_2 , 30 мин) при комнатной температуре. Фотолюминесцентные свойства комплекса **86** (твердое состояние) изучены при комнатной температуре. Спектры возбуждения и излучения комплекса **86** показаны на рис. 2. Максимум возбуждения наблюдается около 480 нм.

¹⁵ (a) B. L. Shaw, S. D. Perera, E. A. Staley, *Chem. Commun.*, **1998**, 1361-1362; (б) W. L. Davis, A. Muller, *Acta Cryst.*, **2012**, E68, m1565-m1566.

Комплекс **86** (порошок) показывает красную люминесценцию с максимумом излучения ~ 650 нм.

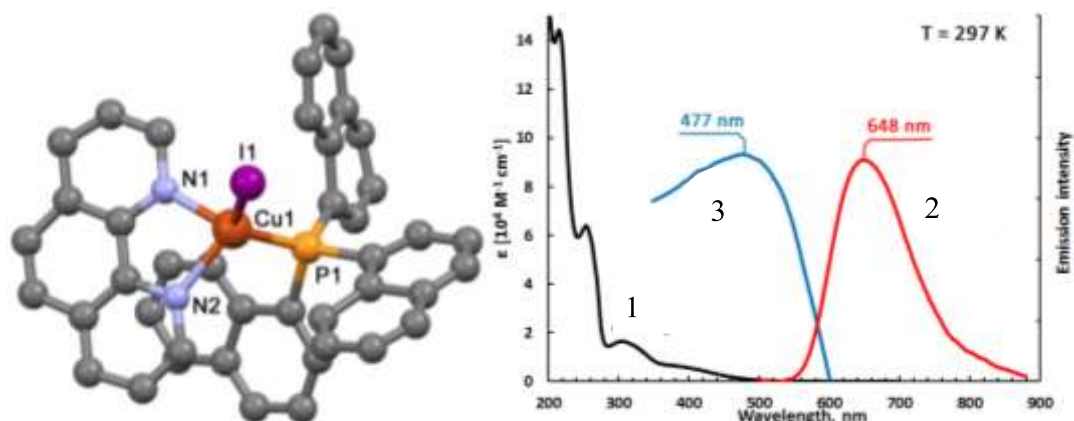


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса Cu(I) **86** и спектр его поглощения в MeCN (1), спектр флуоресценции в твердом состоянии (2) и его спектр возбуждения (3).

Было установлено, что в беспалладиевой версии реакции Соногаширы арилиодидов с терминальными алкинами в случае субстратов с электроноакцепторными группами лиганд Nr_3P , используемый в сочетании с CuI, проявляет высокую каталитическую активность, сопоставимую с активностью системы $\text{Ph}_3\text{P}/\text{CuI}$. В случае субстратов с электронодонорными заместителями комплекс $\text{Nr}_3\text{P}/\text{CuI}$ катализирует скорее реакцию димеризации ацетиленов с образованием предпочтительно бута-1,3-диенов.

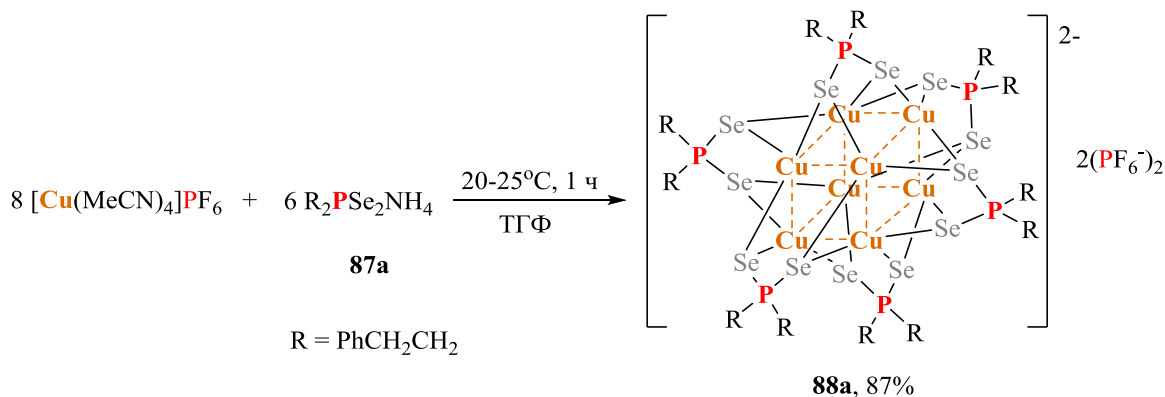
Таким образом, мы получили и охарактеризовали два квадратно-плоских циклопалладированных комплекса, несущих три(1-нафтил)фосфиновые лиганды, $[(\kappa^2\text{-C,N})\text{Pd}(\text{Nr}_3\text{P})\text{Cl}]$, которые проявляют хорошую каталитическую активность при алкинировании иодаренов в относительно мягких условиях и низких нагрузках катализатора (2 мол.% Pd). Кроме того, был синтезирован и структурно охарактеризован первый комплекс Cu(I) три(1-нафтил)фосфина, $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{Nr}_3\text{P})\text{I}]$, который в твердом состоянии проявляет красную люминесценцию с максимумом излучения при 650 нм.

2.4.2. Самосборка 8-ядерных кластеров меди(I)¹⁶

Установлено, что бис(2-фенилэтил)диселенофосфинат аммония (**87a**) (синтезирован из бис(2-фенилэтил)фосфина, элементного селена и аммиака) реагирует с $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$, образуя 8-ядерный дикатионный кластер **88a** (20-25°C, ТГФ, 1 ч, 87%, схема 51). Структура кластера **88a** содержит икосаэдр Se_{12} , внутри которого вписан куб Cu_8 , стабилизированный шестью диселенофосфинатными группами в качестве тетрадентатных мостиковых (μ_2, μ_2) лигандов.

¹⁶ Совместно с профессором Chen Wei Liu (Тайвань) и д.х.н. А.В. Артемьевым

Схема 51



Эта реакция в присутствии доноров Cl^- , Br^- , Se^{2-} или H^- ионов приводит к самосборке Cl , Br , Se -центрированных кубических кластеров **88б-г** (56-85%). Однако случае гидрид-иона организуется монокатионный гидрид-центрированный 8-ядерный кластер **88д** (85%), состоящий из тетраэдра в вершинах которого расположены четыре атома меди, внутри которого вписан тетраэдр Si_4 . Молекулярное строение комплексов установлено методом РСА.

2.4.3. Синтез $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ и $\text{Hg}(\text{II})$ комплексов с диселенофосфинатными лигандами

Мы обнаружили, что дифенилдиселенофосфинат аммония (**87б**) реагирует с соответствующими оксидами металлов (II) в молярном соотношении 2 : 1 образуя диселенофосфинаты Zn (**89а**), Cd (**89б**) и Hg (**89в**) с выходом 64-85% (схема 52). Реакция легко протекает в растворителе (ацетонитрил, ацетон или дихлорметан) в мягких условиях ($0-25^\circ\text{C}$, 1-4 ч). Примечательно, что исходная соль **87б** действует в этой реакции как синтетический эквивалент диселенофосфиновой кислоты (HSe_2PPh_2), до сих пор неизвестной в свободной форме. РСА комплексов приведены на рис. 3.

Схема 52

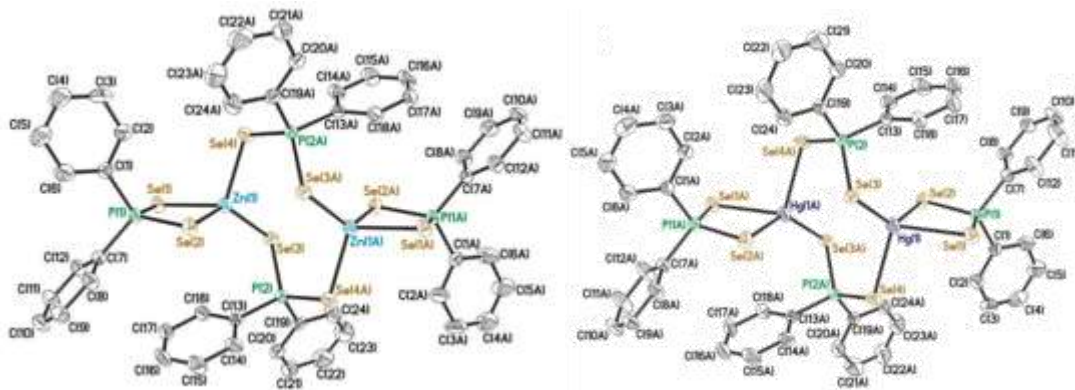
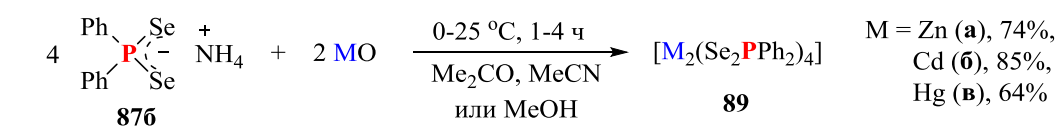


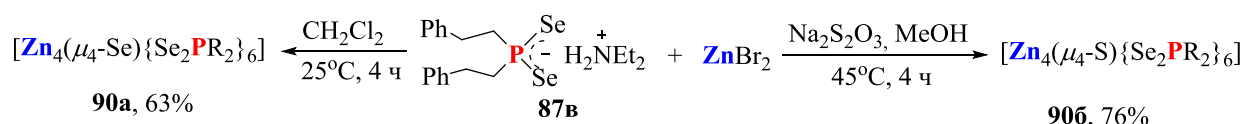
Рис. 3. Молекулярные структуры комплексов **89а,в** (атомы Н не показаны для ясности).

Таким образом, разработан эффективный метод синтеза комплексов диселенофосфинатов металлов 11 (Cu) и 12 групп (Zn, Cd и Hg) из аммониевых солей $\text{NH}_4[\text{Se}_2\text{PR}_2]$ и оксидов металлов. В кристаллическом состоянии комплексы организованы как димеры $[\text{M}_2(\text{Se}_2\text{PPh}_2)_4]$, в которых атомы металла связаны двумя мостиковыми «диселенофосфинатными» лигандами и хелатирующим лигандом в каждом металлическом центре. Образованные 8-членные кольца $(\text{MSePSe})_2$ принимают исключительно конформацию «кресло».

2.4.4. Синтез халькогенцентрированных диселенофосфинатных Zn(II) кластеров

Использование простых солей цинка, например, ZnCl_2 или ZnBr_2 (25°C , CH_2Cl_2 , 4 ч) вместо оксида цинка в присутствии источника анионов $[\text{R}_2\text{PSe}_2]$ **87в** приводит к самосборке четырехъядерного Se-центрированного кластера $(\text{Zn}_4(\text{Se})[\text{Se}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2]_6)$ **90а** с выходом 63% (схема 53). Полученный кластер **90а** полностью охарактеризован PCA (рис. 4а).

Схема 53



Диселенофосфинат аммония **87в** в присутствии ZnBr_2 и источника S^{2-} анионов (тиосульфат натрия) в близких условиях (45°C , MeOH, 4 ч) образует дискретный S-центрированный тетраядерный кластер **90б** (схема 53).

Удивительно, но при близких условиях (25°C , ацетон, 4 ч) реакция диселенофосфината аммония и ZnBr_2 с N-оксидом пиридина (PyO) приводит к сборке спирального полимера $(\text{ZnBr}(\mu\text{-Se}_2\text{PR}_2)[\text{PyNO}])_n$ (**90в**), содержащего бесконечную зигзагообразную цепь «SeZnSeP» (рис. 4б).

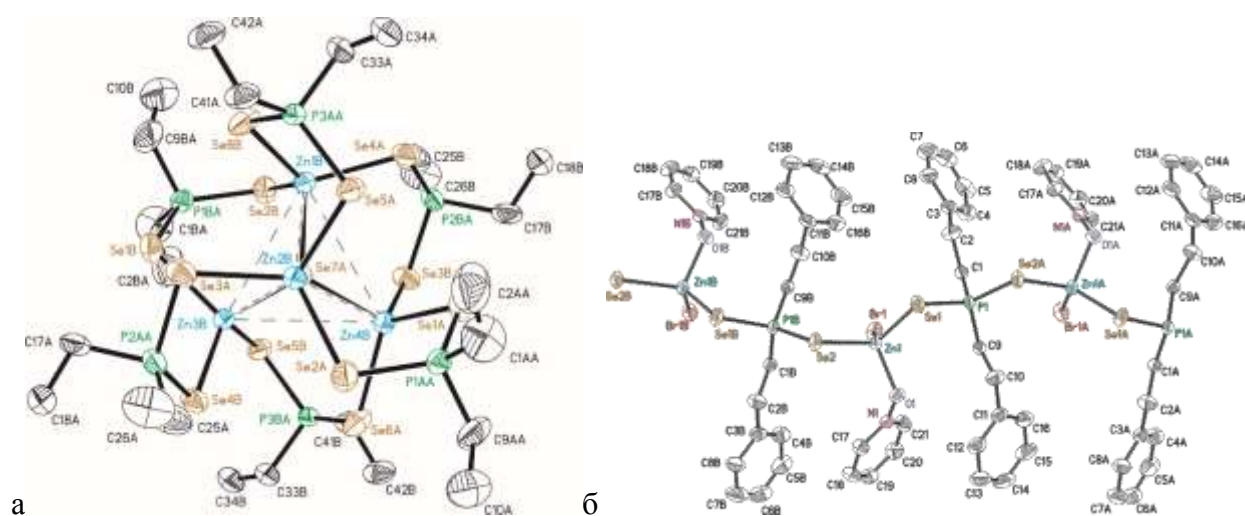


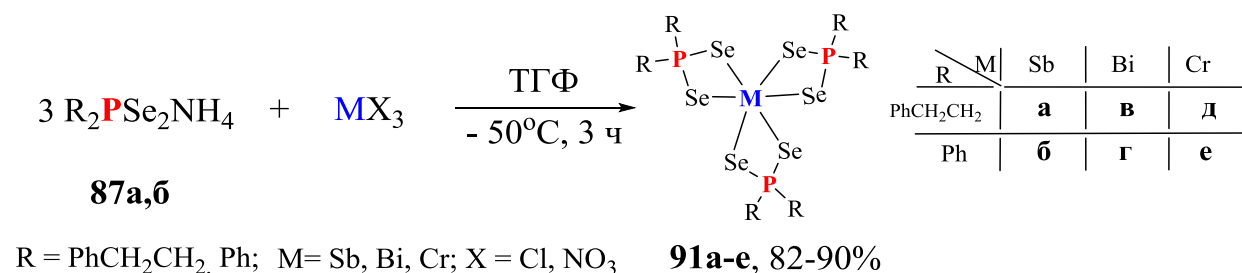
Рис. 4. Молекулярные структуры кластера **90а** (атомы Н и Ph группы не показаны для ясности) и зигзагообразного комплекса **90в**.

Таким образом, были синтезированы первые дискретные тетрадерные S- и Se-центрированные диселенофосфинатные кластеры $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{Se}_2\text{PR}_2)_6]$ и $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-S})(\text{Se}_2\text{PR}_2)_6]$, а также зигзагообразный полимер $(\text{ZnBr}(\mu\text{-Se}_2\text{PR}_2)[\text{PyNO}])_n$ на основе реакции ZnCl_2 или ZnBr_2 с диселенофосфинатом N,N -диэтиламмония $[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{Se}_2\text{PR}_2]$ в мягких условиях. Синтезированные соединения являются перспективными одноисточниковыми предшественниками фотолуминесцентных и полупроводниковых нанокристаллов ZnSe . Полученные результаты вносят вклад в координационную химию как Zn^{II} , так и диселенофосфинатов.

2.4.5. Синтез комплексов Sb(III), Bi(III) и Cr(III) с диселенофосфинатными лигандами¹⁶

При взаимодействии диселенофосфината аммония **87a,б** с SbCl_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ или CrCl_3 (соотношение реагентов 3 : 1) в ТГФ при -50°C за 3 ч (для SbCl_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$) или при комнатной температуре за 12 ч (для CrCl_3) получены комплексы диселенофосфинатов Sb(III), Cr(III) и Bi(III) **91a-e** с выходом 82-90% (схема 54). Молекулярное строение комплексов **91a-e** установлено методом РСА.

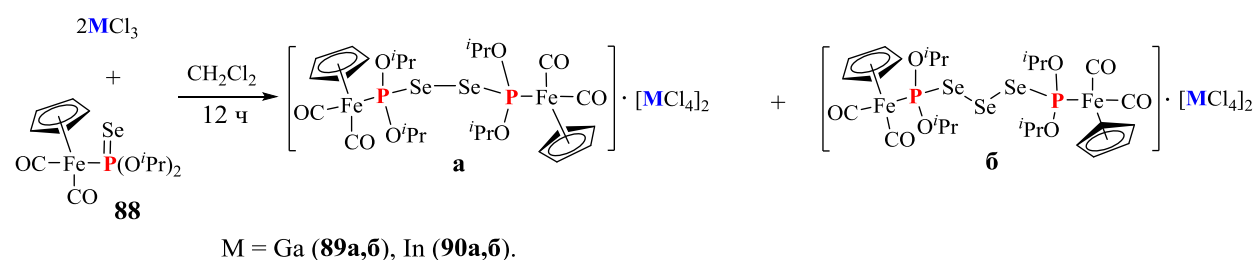
Схема 54



2.4.6. Синтез Ga(III) и In(III) комплексов с селенофосфитными лигандами

Два комплекса галлия(III) **93**, $[(\text{FpP}(\text{O}^i\text{Pr})_2)_2\text{Se}_n][\text{GaCl}_4]_2$ [$n = 2$ (**а**), 3 (**б**)] и два комплекса индия(III) **94**, $[(\text{FpP}(\text{O}^i\text{Pr})_2)_2\text{Se}_n][\text{InCl}_4]_2$ [$n = 2$ (**а**), 3 (**б**)], получены реакцией двух эквивалентов кислот Льюиса с сопряженным основанием вторичного фосфитселенида **92** в CH_2Cl_2 при -30°C и 5°C , соответственно (схема 55). Во всех случаях соединения **93** и **94** синтезированы в виде неразделимой смеси катенатов с выходом 71% и 77% соответственно. Присутствие катенированной селеновой цепи с различным числом атомов селена (Se_2 и Se_3) было установлено методом РСА (в случае **93б** и **94а**, рис. 5) и химическими исследованиями.

Схема 55



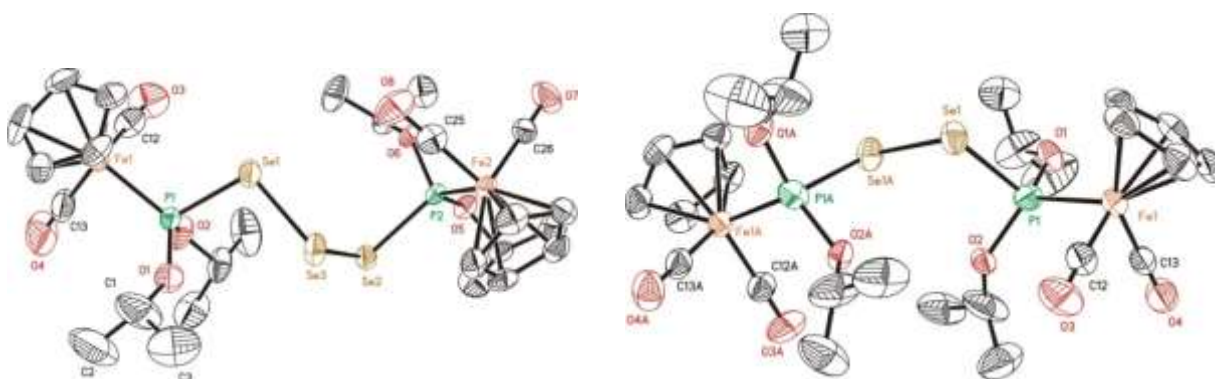


Рис. 5. Молекулярные структуры катионных частей дикатионных комплексов **93b** и **94a**.

В то же время GaCl_3 и InCl_3 взаимодействуют с диизопропилдиселенофосфатом аммония (**95**) в метаноле при 0°C образуя трис(диселенофосфат)галлия(III) **96a** и трис(диселенофосфат)индия(III) **96b** с выходом 85% и 70%, соответственно (схема 56).

Схема 56

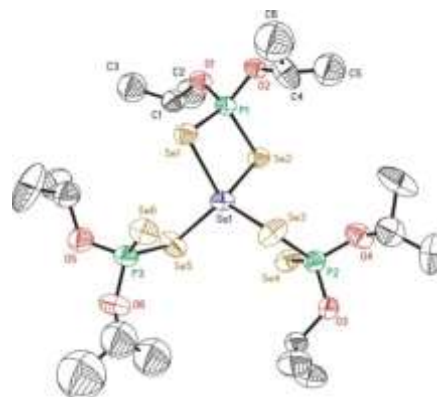
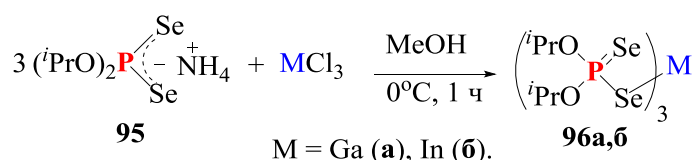


Рис. 6. Молекулярная структура **96a**.

Галлий(III)диселенофосфат **96a** более стабилен, чем соединения **93** и **94**. Структура состоит из одного хелатного и двух подвешных «диселенофосфатных»-лигандов в искаженной тетраэдрической геометрии вокруг центрального атома галлия (рис. 6).

Таким образом, было показано, что реакция комплексного фосфоноселеноата $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{Se})(\text{OiPr})_2$ (сопряженное основание вторичного фосфитселенида) в реакции с GaCl_3 и InCl_3 приводит к продуктам одно-электронного окисления - дикатионным комплексам фосфоноселеноатов (галлатам и индатам). В тоже время реакция диселенофосфат аниона с GaCl_3 и InCl_3 приводит к аддуктам Льюиса (диселенофосфаты галлия и индия).

3. Перспективы практического использования результатов работы

3.1. Новые люминесцентные и нелинейно-оптические материалы

Найдено, что трис(1-нафтилметил)фосфиноксид (**50**) и трис(2-нафтилэтил)-фосфиноксид (**7**) при возбуждении в области длинноволновой полосы поглощения ($\nu = 33000\text{--}23800 \text{ см}^{-1}$) нафталинового цикла характеризуются заметной флуоресценцией в диапазоне $\nu = 33000\text{--}23800 \text{ см}^{-1}$. Полоса флуоресценции имеет четко выраженную колебательную структуру (29420, 27780, 26460 и 26250 см^{-1}), смещенную в

низкочастотную область относительно полосы флуоресценции образца нафталина (30860, 29760, 28760 и 27670 см⁻¹). Структура полос фосфиноксидов **7** и **50** соответствует полосе флуоресценции нафталина.

Таким образом, комбинирование в структуре молекул тринафтилалкилфосфиноксидов **7** и **50** люминесцирующих заместителей и фосфиноксидной группировки, специфически комплексующей редкоземельные элементы, является принципиально новым подходом к созданию жидких и твердых сцинтилляторов с заданными характеристиками, в частности, для решения такой фундаментальной проблемы, как детектирование нейтрино.

В Иркутском филиале Института лазерной физики СО РАН показано, что кристаллы трибензилфосфиноксида (**45**), трис(4-винилбензил)фосфиноксида (**46**) и трис(2-фенилэтил)фосфиноксида (**1**) генерируют вторую гармонику излучения неодимового лазера, которая осуществлялась на алюмо-иттриевом гранате с длиной волны 1064 нм. Повидимому, внутримолекулярный перенос заряда в этих третичных фосфиноксидах происходит за счет взаимодействия электронодонорных органических радикалов с электроноакцепторной фосфиноксидной группой.

Таким образом, найден новый класс нелинейно-оптических сред – третичные фосфиноксиды, содержащие арилалкильные радикалы.

3.2. Третичные фосфиноксиды - реагенты-интенсификаторы при обогащении сульфидных медно-никелевых руд

В Институте химии и химической технологии СО РАН была изучена смесь трис(пропенил)фосфиноксидов **53-55** в качестве реагентов-интенсификаторов в процессе флотации сульфидных медно-никелевых руд. Оказалось, что введение этих фосфиноксидов совместно с бутиловым аэрофлотом на стадии медной флотации позволяет повысить извлечение меди в медный концентрат более чем на 8%. При этом существенно (до 50%) сокращается расход бутилового аэрофлота.

3.3. Третичные фосфиноксиды - эффективные антипирены поливинилхлоридных пластизолов

В ходе изучения в Восточно-Сибирском институте МВД России третичных фосфиноксидов **45**, **46**, **50** и **53-55** в качестве замедлителей горения поливинилхлоридных пластизолов было показано, что эти фосфиноксиды ингибируют процессы термоокислительной деструкции поливинилхлоридных пластизолов, снижая при этом скорость элиминирования хлористого водорода и низкомолекулярных углеводородов из поливинилхлорида.

Замедление горения пластизолов поливинилхлорида обусловлено формированием на поверхности горящего материала изолирующего слоя, представляющего собой блоки сополимера, включающие полиеновые структуры дегидрохлорированного поливинилхлорида и полифосфорных кислот.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Получена новая фундаментальная информация о фосфорилировании электрофилов (алкенов и органических галогенидов) системой элементарный фосфор (или генерируемый из него фосфин)/сильное основание и на основе этих реакций разработаны удобные бесхлорные (без использования хлоридов фосфора) методы синтеза ранее не известных или труднодоступных органических фосфинов, фосфиноксидов, фосфиновых и фосфоновых кислот – реакционноспособных строительных блоков для фосфорорганического синтеза и лигандов для важных металлокомплексов.
2. Использование для активации элементарного фосфора (или генерируемого из него фосфина) сверхосновной системы типа гидроксид (или алкоксид) щелочного металла/полярный негидроксильный растворитель позволило реализовать оригинальные реакции фосфинирования слабозлектрофильных арилгалогенидов, протекающие с образованием связи $C_{sp^2}-P$.
 - На основе взаимодействия фторбензола с доступной и экологически приемлемой системой красный фосфор/КОН/*N*-метилпирролидон разработан эффективный, технологичный, конкурентоспособный метод синтеза трифенилфосфина – одного из самых востребованных лигандов для дизайна каталитически и биологически активных металлокомплексов.
 - Фосфинирование 1-бром- и 1-фторнафталинов красным фосфором в системе КОН/ДМСО или КОН/*N*-метилпирролидон приводит к образованию трис(1-нафтил)фосфина.
 - Фосфин, генерируемый из красного фосфора и водного КОН, реагирует с 1-галогеннафталинами в системе $tBuOM/ДМСО$ ($M = Na, K$) по механизму $S_{RN}1$, образуя бис- и трис(1-нафтил)фосфины.
3. Оказалось, что система красный фосфор/КОН/ДМСО проявляет по отношению к 9-галогенантраценам (а также к антрацену, 9-метил- и 9,10-дифенилантраценам) выраженные восстановительные свойства, легко, эффективно и хемоселективно превращая указанные антрацены в соответствующие дигидроантрацены – востребованные, но ранее труднодоступные соединения.
4. В сверхосновной системе КОН/ДМСО слабозлектрофильная двойная связь 4-*трет*-бутилстирола, 4-метоксистирола, 4-хлорстирола и 2-винилнафталина участвует в реакции с элементарным фосфором (красным и белым), образуя соответствующие третичные фосфиноксиды. В аналогичных условиях фосфин присоединяется к 4-*трет*-бутил- и 4-метоксистиролам с образованием вторичных или третичных фосфинов.
5. В присутствии сильных оснований, генерируемых в системе водный раствор КОН/органический растворитель/катализатор межфазного переноса, алкил-, аллил-, 4-винилбензил-, 1-нафтилметил- и 2-пиколилгалогениды реагируют с элементарным фосфором, образуя связь $C_{sp^3}-P(O)$.
 - Разработаны оригинальные одnoreакторные методы синтеза длинноцепочечных алкил-*H*-фосфиновых и алкилфосфоновых кислот на основе прямого фосфорилирования алкилбромидов системой красный фосфор/сильное основание в условиях гибридного мицелярного/межфазного катализа.

- 4-Винилбензилхлорид реагирует с белым и красным фосфором в присутствии межфазного катализатора, образуя полифункциональный высокореакционноспособный трис(4-винилбензил)фосфиноксид.
 - На основе реакции 2-пиколилхлорида с красным фосфором, протекающей в системе КОН/Н₂О/толуол/ТЭБАХ, разработан удобный и конкурентоспособный метод синтеза трис(2-пиколил)фосфиноксида – важного полидентатного лиганда.
6. На примере реакций присоединения ставших доступными вторичных фосфинов и фосфинхалькогенидов к кратным углерод-углеродным и углерод-кислородным связям расширены данные о реакционной способности изучаемых субстратов и синтезированы новые, в том числе, функциональные, третичные фосфины и фосфинхалькогениды.
- В условиях радикального инициирования вторичные фосфины, фосфинсульфиды и фосфинселениды реагируют с N-винилпирролами, алкилвинилхалькогенидами, дивинилсульфидом, трис(4-винилбензил)фосфиноксидом и тетравиниловым эфиром пентаэритрита по схеме моно-, ди-, три- и тетраприсоединения, образуя новые семейства функциональных третичных фосфинов и фосфинхалькогенидов.
 - Фосфинированием фуллерена C₆₀ фосфином в присутствии ДАК и кислорода воздуха синтезированы оригинальные олигофуллерены с функциональными группами H-фосфиновых и фосфоновых кислот.
 - На основе некаталитической реакции вторичных фосфинхалькогенидов с 4- и 5-пиразолкарбальдегидами разработан эффективный атом-экономный метод синтеза халькогенофосфорилгидроксиметилпиразолов.
7. Синтезированы и структурно охарактеризованы каталитически-активные комплексы трис(1-нафтил)фосфина с Pd(II) и Cu(I); последний в твердом состоянии проявляет красную люминесценцию $\lambda_{\text{max}} = 650$ нм.

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

Статьи

1. Trofimov, B. A. Hydrophosphination of Vinyl Sulfides and Vinyl Selenides: First Examples / N. K. Gusarova, S. F. Malysheva, N. I. Ivanova, B. G. Sukhov, N. A. Belogorlova, V. A. Kuimov // *Synthesis*. – 2002. – №15. – P. 2207-2210.
2. Malysheva, S. F. Phosphorylation of allyl halides with white phosphorus / S. F. Malysheva, B. G. Sukhov, N. K. Gusarova, S. I. Shaikhudinova, T. I. Kazantseva, N. A. Belogorlova, V. A. Kuimov, B. A. Trofimov // *Phosphorus, Sulfur and Silicon and Related Elements* – 2003. – Vol. 178, №3. – P. 425-429.
3. Trofimov B. A. Addition of secondary phosphines to N-vinylpyrroles / B. A. Trofimov, S. F. Malysheva, B. G. Sukhov, N. A. Belogorlova, E. Yu. Schmidt, L. N. Sobenina, V. A. Kuimov, N. K. Gusarova // *Tetrahedron Lett.* – 2003. – Vol. 44, №13. – P. 2629-2632.
4. Trofimov B. A. Addition of secondary phosphines to divinyl sulfide / B. A. Trofimov, N. K. Gusarova, S. F. Malysheva, B. G. Sukhov, N. A. Belogorlova, V. A. Kuimov, M. A. Al'pert // *Sulfur Lett.* – 2003. – Vol. 26, № 2. – P. 63-66.
5. Малышева С. Ф. Реакции элементного фосфора и фосфина с электрофилами в сверхосновных системах. XV. Фосфорилирование аллилгалогенидов элементарным фосфором / С. Ф. Малышева, Б. Г. Сухов, Н. К. Гусарова, А. В. Афонин, С. И.

- Шайхудинова, Т. И. Казанцева, Н. А. Белогорлова, В. А. Куимов, Г. В. Плотникова, Б. А. Трофимов // ЖОХ. – 2004. – Т. 74, Вып. 7. – С. 1182-1186.
6. Гусарова Н. К. Удобный синтез три(1-нафтилметил)фосфиноксида: на пути к направленному дизайну комплексообразующих люминофоров / Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов, С. Ф. Малышева, Б. Г. Сухов, В. А. Куимов, Н. А. Белогорлова, В. И. Смирнов, Н. Б. Курманкулов // ЖОХ. – 2004. – Т. 74, – Вып. 4. – С. 695-696.
 7. Малышева С. Ф. Восстановление арилметилхлоридов фосфино-водородной смесью в системе КОН-ДМСО / С. Ф. Малышева, В. А. Куимов, Б. Г. Сухов, Н. К. Гусарова // ЖОХ. – 2005. – Т. 75, Вып. 4. – С. 696-697.
 8. Трофимов Б. А. Реакции элементного фосфора с электрофилами в сверхосновных системах. XVII. Фосфорилирование арилалкенов активными модификациями элементного 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, Вып. 9. – С. 1439-1444.
 9. Гусарова Н. К. Хемоселективная реакция красного фосфора с 4-винилбензилхлоридом: удобный метод синтеза трис(4-винилбензил)фосфиноксида / Н. К. Гусарова, В. А. Куимов, С. Ф. Малышева, Б. Г. Сухов, Б. А. Трофимов // ЖОХ. – 2006. – Т. 76, Вып. 2. – С. 342-343.
 10. Куимов В. А. Реакции элементного фосфора и фосфина с электрофилами в сверхосновных системах. XVIII. Фосфорилирование 1-(хлорметил)нафталина элементным фосфором / В. А. Куимов, Н. К. Гусарова, С. Ф. Малышева, Б. Г. Сухов, Ю. В. Сметанников, Н. П. Тарасова, А. В. Гусаров, Б. А. Трофимов // ЖОХ. – 2006. – Т. 76, Вып. 5. – С. 744-749.
 11. Малышева С. Ф. Реакции элементного фосфора и фосфина с электрофилами в сверхосновных системах. XIX. Формирование С-Р связи с участием элементного 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, Вып. 3. – С. 449-454.
 12. Малышева С. Ф. Реакции элементного фосфора и фосфина с электрофилами в сверхосновных системах. XX. Фосфорилирование 4-винилбензилхлорида элементным фосфором / С. Ф. Малышева, В. А. Куимов, Н. К. Гусарова, Б. Г. Сухов, Ю. В. Сметанников, Н. П. Тарасова, Б. А. Трофимов // ЖОХ. – 2007. – Т. 77, Вып. 11. – С. 1823-1829.
 13. 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 Lett. – 2008. – Vol. 49, № 23 – P. 3480-3483.
 14. 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, № 5. – P. 260-261.
 15. Плотникова Г. В. Механические свойства поливинилхлоридных пластизолов, содержащих новые антипирены / Г. В. Плотникова, К. Л. Кузнецов, С. Ф. Малышева, В. П. Удилов, В. Ю. Селезнев, Н. А. Белогорлова, В. А. Куимов // Пластические массы. – 2009, – № 3. – С. 41-45.
 16. Гусарова Н. К. Нуклеофильное диприсуединение вторичных фосфинсульфидов к ацетилену и метилацетилену / Н. К. Гусарова, С. Ф. Малышева, Н. А. Белогорлова, В. А. Куимов, И. А. Ушаков, Б. А. Трофимов // Изв. АН. Сер. Хим. – 2009, – № 1. – С. 232-234.

17. Trofimov B. A. Stereoselective free-radical addition of secondary phosphine selenides to aromatic acetylenes / B. A. Trofimov, N. K. Gusarova, S. N. Arbuzova, N. I. Ivanova, A. V. Artem'ev, P. A. Volkov, I. A. Ushakov, S. F. Malysheva, V. A. Kuimov // *J. Organomet. Chem.* – 2009. – Vol. 694, № 5. – P. 677–682.
18. Trofimov B. A. Facile Synthesis of Hyper-Branched Tetraphosphanes and Tetraphosphane Chalcogenides / B. A. Trofimov, S. F. Malysheva, N. A. Belogorlova, V. A. Kuimov, A. I. Albanov, N. K. Gusarova // *Eur. J. Org. Chem.* – 2009. – № 20. – P. 3427–3431.
19. Малышева С. Ф. Атом-экономный синтез третичных дифосфинхалькогенидов из ацетиленов и вторичных фосфинхалькогенидов / С. Ф. Малышева, Н. А. Белогорлова, В. А. Куимов, Н. И. Иванова, П. А. Волков, И. А. Ушаков, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов // *ЖОХ.* – 2010. – Т. 80, Вып. 2, – С. – 206–212.
20. 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.
21. Gusarova N. K. Reaction of red phosphorus with 4-methoxystyrene in KOH-DMSO system: 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. 186, № 1. – P. 98–104.
22. Malysheva S. F. Superbase-assisted addition of phosphine to 1-methoxy-4-vinylbenzene: towards 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 // *Synthetic Commun.* – 2012. – Vol. 42, № 11. – P. 1685–1694.
23. Gusarova N. K. One-pot synthesis of ultra-branched mixed tetradentate tripodal phosphines and phosphine chalcogenides / N. K. Gusarova, V. A. Kuimov, S. F. Malysheva, N. A. Belogorlova, A. I. Albanov, B. A. Trofimov // *Tetrahedron.* – 2012. – Vol. 68, № 45. – P. 9218–9225.
24. Liao P. K. Facile self-assembly synthesis and characterization of diselenophosphinato octanuclear Cu(I) clusters inscribed in a twelve-vertex selenium polyhedron / P. K. Liao, D. R. Shi, J. H. Liao, C. W. Liu, A. V. Artem'ev, V. A. Kuimov, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2012. – № 30. – P. 4921–4929.
25. Малышева С. Ф. Синтез 1-метил-2-(метоксиарил)этилфосфонистых 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.
26. Гусарова Н. К. Атом-экономный синтез разветвленных функционализированных ди-, три- и тетрафосфинов / Н. К. Гусарова, С. Ф. Малышева, В. А. Куимов, Л. А. Опарина, О. В. Высоцкая, Н. А. Колыванов, Г. А. Якимова, Б. А. Трофимов // *Изв. УНЦ РАН.* – 2012, № 4. – С. 22–27.
27. Kuimov V. A. Unexpected One-Electron Oxidation of a Secondary Phosphite Selenide $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{Se})(\text{O}^i\text{Pr})_2$ by GaCl_3 and InCl_3 : Rare Examples of Di- and Triselenide Formation / V. A. Kuimov, P. K. Liao, L. S. Chiou, H. C. You, C. S. Fang, C. W. Liu // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. – № 12. – P. 2083–2092.
28. Гусарова Н. К. Циклоприсоединение первичных фосфинов к дивинилсульфиду / Н. К. Гусарова, С. Ф. Малышева, В. А. Куимов, Н. А. Белогорлова, А. В. Ващенко, Б. А. Трофимов // *ЖОХ.* – 2013. – Т. 49, Вып. 1. – С. 12–16.
29. Shiu R.-Y. Synthesis and comparative structural study of tris-chelated Sb(III), Bi(III) and Cr(III) diselenophosphinato complexes / R.-Y. Shiu, J.-H. Liao, C. W. Liu, V. A. Kuimov, N. K. Gusarova, A. V. Artem'ev // *Polyhedron.* – 2014. – Vol. 68. – P. 53–59.
30. Kuimov V. A. One-pot microwave synthesis of tertiary phosphine sulfides directly from aromatic alkenes, elemental phosphorus and sulfur in KOH-DMSO system / V. A.

- Kuimov, S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, A. O. Korocheva, B. A. Trofimov // *J. Sulfur. Chem.* – 2014. – Vol. 35, № 2. – P. 137-144.
31. Jhang R.-Y. A new convenient synthetic route to metal diselenophosphinates: synthesis and characterization of $[M_2(Se_2PPh_2)_4]$ ($M = Zn, Cd$ and Hg) complexes / R.-Y. Jhang, J.-H. Liao, C. W. Liu, V. A. Kuimov, N. K. Gusarova, A. V. Artem'ev // *J. Organomet. Chem.* – 2014. – Vol. 758. – P.60-64.
 32. Куимов В. А. Микроволновой синтез вторичных фосфинов и фосфиноксидов из элементарного 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 // *ЖОрХ.* – 2014. – Т. 50, Вып. 10. – С. 1456-1459.
 33. Jhang R.-Y. Synthesis of the first chalcogen-centered diselenophosphinato Zn(II) clusters, $[Zn_4(\mu_4-X)\{Se_2PR_2\}_6]$ ($X = S$ or Se), and a zigzag polymer $\{ZnBr(\mu-Se_2PR_2)[PyNO]\}_n$ / R.-Y. Jhang, J.-H. Liao, C. W. Liu, A. V. Artem'ev, V. A. Kuimov // *J. Organomet. Chem.* – 2015. – Vol. 781. – P.72-76.
 34. 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, Вып. 7. – С. 1059-1061.
 35. Куимов В. А. Прямое фосфорилирование фуллерена 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.
 36. Плотникова Г. В. Новый антипирен для поливинилхлоридных пластизолов / Г. В. Плотникова, К. Л. Кузнецов, В. А. Куимов, Н. А. Белогорлова, С. Ф. Малышева, А. В. Рычков, Н. К. Гусарова // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология.* – 2016. – Т. 6, №3, – С. 77-83.
 37. Kuimov V. A. Catalyst-free addition of secondary phosphines to fullerene C_{60} with microwave assistance / V. A. Kuimov, E. A. Matveeva, S. F. Malysheva, D. O. Samultsev, L. V. Klyba, Y. V. Dem'yanov, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov // *Mendeleev Commun.* – 2017. – Vol. 27, №2. – P. 198-200.
 38. 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, №32. – P. 4723-4729.
 39. 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. Y. 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.
 40. Malysheva S. F. Phosphorus halide free synthesis of 1,2,3,4-tetrahydroisophosphinoline 2-oxides / S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, N. A. Belogorlova, A. O. Sutyrina, A. I. Albanov, B. G. Sukhov, V. A. Kuimov, Y. I. Litvintsev, B. A. Trofimov // *Mendeleev Commun.* – 2018. – Vol. 28, №1. – P. 29-30.
 41. Malysheva S. F. PCl_3 - and organometallic-free synthesis of tris(2-picolyl)phosphine oxide from elemental phosphorus and 2-(chloromethyl)pyridine hydrochloride / S. F. Malysheva, N. A. Belogorlova, V. A. Kuimov, Y. I. Litvintsev, I. V. Sterkhova, A. I. Albanov, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov // *Tetrahedron Lett.* – 2018. – Vol. 59, № 8. – P. 723-726.
 42. Malysheva S. F. 2-Halopyridines in the triple reaction in the $P_n/KOH/DMSO$ system to form tri(2-pyridyl)phosphine: experimental and quantum-chemical dissimilarities / S. F. Malysheva, V. A. Kuimov, A. B. Trofimov, N. A. Belogorlova, Y. I. Litvintsev, A. M.

- Belogolova, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov // *Mendeleev Commun.* – 2018. – Vol. 28, №5. – P. 472-474.
43. Govdi A. I. Tri(1-naphthyl)phosphine as a ligand in palladium-free Sonogashira cross-coupling of arylhalogenides with acetylenes / A. I. Govdi, S. F. Vasilevsky, S. F. Malysheva, O. N. Kazheva, O. A. Dyachenko, V. A. Kuimov // *Heteroatom Chem.* – 2018. – art№ e21443.
44. Kuimov V. A. Transition metal-free regioselective access to 9,10-dihydroanthracenes *via* the reaction of anthracenes with elemental phosphorus in the KOH/DMSO system / V. A. Kuimov, N. K. Gusarova, S. F. Malysheva, B. A. Trofimov. // *Tetrahedron Lett.* – 2018. - Vol. 59, №52. – P. 4533-4536.
45. Куимов В. А. Восстановление акридина и 9-хлоракридина красным фосфором в системе KOH/ДМСО / В. А. Куимов, Н. К. Гусарова, С. Ф. Малышева, Т. В. Конькова, Б. А. Трофимов // *ДАН.* – 2019. – Т. 487, № 2. – С. 151-153.
46. Gusarova N. K. Single-stage synthesis of alkyl-H-phosphinic acids from elemental phosphorus and alkyl bromides / N. K. Gusarova, A. O. Sutyrina, V. A. Kuimov, S. F. Malysheva, N. A. Belogorlova, P. A. Volkov, B. A. Trofimov // *Mendeleev Commun.* - 2019. - Vol. 29, № 3. – P. 328-330.
47. Malysheva S. F. Superbase-Assisted Selective Synthesis of Triarylphosphines from Aryl Halides and Red Phosphorus: Three Consecutive Different S_NAr Reactions in One Pot / S. F. Malysheva, V. A. Kuimov, N. A. Belogorlova, A. I. Albanov, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov // *Eur. J. Org. Chem.* – 2019. – №36. – P. 6240-6245.
48. Sterkhova I. V. Molecular and crystal structures of tris(3-methylphenyl)phosphine and its chalcogenides / I. V. Sterkhova, V. I. Smirnov, S. F. Malysheva, V. A. Kuimov, N. A. Belogorlova // *J. Mol. Struct.* – 2019. - Vol. 1197. – P. 681-690.
49. Malysheva S. F. Catalyst-free addition of secondary phosphine chalcogenides to pyrazolecarbaldehydes / S. F. Malysheva, V. A. Kuimov, N. A. Belogorlova, N. K. Gusarova, I. V. Taydakov, A. I. Albanov, I. L. Eremenko, B. A. Trofimov // *Mendeleev Commun.* – 2019. - Vol. 29, №6. – P. 683-685.
50. Kuimov V. A. Synthesis of long-chain *n*-Alkylphosphonic Acids by Straightforward Phosphonylation of -Alkyl Bromides with Red Phosphorus and Superbase under Micellar/Phase Transfer Catalysis / V. A. Kuimov, S. F. Malysheva, N. A. Belogorlova, A. I. Albanov, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov // *Eur. J. Org. Chem.* – 2021. – №10. – P. – 1596–1602.

Монография:

1. Гусарова Н. К., Малышева С. Ф., Куимов В. А. Новые методы активации элементного фосфора: бесхлорные однореакторные синтезы фосфорорганических соединений // LAP Lambert Academic Publishing. 2014. – 165 с. ISBN: 978-3-659-52021-1.

Патент:

Трофимов Б. А., Малышева С.Ф., Белогорлова Н.А., Гусарова Н.К., Куимов В.А. Способ получения трис(2-пиридил)фосфина. Ru 2673234 (2018). Бюл. Изобр. № 33, от 23.11.2018.

Тезисы докладов

1. Трофимов Б. А. Первые примеры гидрофосфорилирования винилсульфидов и винилселенидов вторичными фосфинами. 13 Международная конференция по химии соединений фосфора. 4 Международный симпозиум по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений / Б. А. Трофимов,

- Н. К. Гусарова, С. Ф. Малышева, Н. И. Иванова, Б. Г. Сухов, А. М. Реуцкая, В. А. Куимов. – Санкт-Петербург. – 2002. – С. 225.
2. Trofimov B. A. Hydrophosphination of Vinyl and Divinyl Chalcogenides with Diorganylphosphines: a Convenient Route to Functional Tertiary Phosphines // 20 International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur / B. A. Trofimov, N. K. Gusarova, S. F. Malysheva, N. I. Ivanova, B. G. Sukhov, N. A. Belogorlova, V. A. Kuimov – USA, Flagstaff, – Arizona.– 2002. – PT9.
 3. Гусарова Н. К. Удобный синтез новых функциональных третичных фосфинов из доступных винилхалькогенидов и диорганилфосфинов // XV Международная научно-техническая конференция. “Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии” / Н. К. Гусарова, С. Ф. Малышева, Н. И. Иванова, Н. А. Белогорлова, Б. Г. Сухов, В. А. Куимов, М. В. Никитин, Б. А. Трофимов. – Уфа. 2002. – С. 6-7.
 4. Малышева С. Ф. Атом-экономная реакция гидрофосфинирования винилпирролов вторичными фосфинами // IV Всероссийский симпозиум по органической химии. “Органическая химия – упадок или возрождение?” / С. Ф. Малышева, Б. Г. Сухов, Н. А. Белогорлова, В. А. Куимов, Н. К. Гусарова. – Москва-Углич. – 2003. – С. 99.
 5. Плотникова Г. В. Влияние доступных фосфорорганических соединений на снижение горючести поливинилхлоридных пластизолов // III Всероссийская конференция “Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий” / Г. В. Плотникова, А. К. Халиуллин, Н. К. Гусарова, Б. Г. Сухов, В. А. Куимов, Б. В. Тимохин. – Томск. – 2004. – С. 83-84.
 6. Тимошенко Л. И. Смесь трис(пропенил)фосфиноксидов – новый эффективный собиратель при флотации медно-никелевых руд // Материалы международного совещания “Современные проблемы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья. Плаксинские чтения – 2005” / Л. И. Тимошенко, С. Ф. Малышева, В. Г. Самойлов, С. Н. Маркосян, В. А. Куимов. – Санкт-Петербург. – 2005. – С. 90-92.
 7. Куимов В. А. Прямое фосфорилирование элементарным фосфором и РН-кислотами алкенов, органилгалогенидов и ацетиленов // Тез. докладов VIII молодежной научной школы-конференции по органической химии / В. А. Куимов, М. В. Богданова, А. П. Танцырев, С. Н. Арбузова. – Казань. – 2005. – С. 105.
 8. Куимов В. А. Реакции алкенов и алкинов с элементарным фосфором и РН-аддендами: синтез органических фосфинов и фосфинхалькогенидов: Тезисы докладов // XI Молодежная конференция по органической химии / В. А. Куимов, П. А. Волков, С. Ф. Малышева, Н. К. Белогорлова, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов. – Екатеринбург, 23-29 ноября, – 2008. – С. 128-131.
 9. Malysheva S. F. Tertiary phosphine oxides prepared from elemental phosphorus by the Trofimov-Gusarova reaction as new effective reagents for flotation processes // The III international conference on chemical investigation & Utilization of natural resources / S. F. Malysheva, V. G. Samoilov, S. M. Markosyan, L. I. Timoshenko, V. A. Kuimov, B. Purevsuren. – Ulanbaatar. – Mongolia. – 2008. – P. 231-132.
 10. Куимов В. А. Реакция красного фосфора с 4-винилбензилхлоридом как основа синтеза новых разветвленных полифосфинов и полифосфинхалькогенидов // Int. symposium on Advanced science in organic chemistry / В. А. Куимов, С. Ф. Малышева, Н. А. Белогорлова, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов. – Мисхор, – Крым, Украина. – 2010. – У-32.

11. Куимов В. А. Прямое фосфорилирование аллилбензолов красным фосфором в условиях реакции Трофимова - Гусаровой // Вторая всероссийская научная конференция (с международным участием): “Успехи синтеза и комплексообразования” / В. А. Куимов, С. Ф. Малышева, А. В. Артемьев, Н. А. Белогорлова, А. О. Корочева, Москва. – 2012. – С152. – Р. 233.
12. Куимов В. А. Синтез органических фосфинов и фосфинхалькогенидов из красного фосфора и электрофилов реакцией Трофимова - Гусаровой // VII всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2013» / В. А. Куимов, А. В. Артемьев, С. Ф. Малышева. – С-Петербург. – 2013. – секция 4. – С. 34-35.
13. Плотникова Г. В. Исследование поливинилхлоридных материалов при пожарнотехнической экспертизе // В книге: Деятельность правоохранительных органов в современных условиях; Сборник материалов XXI международной научно-практической конференции / Г. В. Плотникова, К. Л. Кузнецов, В. А. Куимов, Н. А. Белогорлова, С. Ф. Малышева. – 2016. – С. 40-44.
14. Матвеева Е. А. Некаталитическое гидрофосфинирование фуллерена C₆₀ // V Научные чтения, посвященные памяти академика А. Е. Фаворского / Е. А. Матвеева, Я. В. Демьянов, В. А. Куимов. – 2017. – С-21. – С.84.
15. Матвеева Е. А. Синтез ди- и три(1-нафтил)фосфинов из 1-бромнафталина и красного фосфора в условиях реакции Трофимова-Гусаровой. В книге: Международный юбилейный конгресс, посвященный 60-летию Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН "Фаворский-2017". Сборник тезисов докладов, В. А. Куимов, С. Ф. Малышева. – 2017. – С. 167.
16. Кузнецова А. А. Конформационный анализ три(1-нафтил)фосфина и его халькогенидов. В книге: Химия и химическое образование XXI века. Сборник материалов V Всероссийской студенческой конференции с международным участием, посвященной Международному году Периодической таблицы химических элементов. Отв. ред. С.В. Макаренко, Е.И. Исаева, Р.И. Байчурин / А. А. Кузнецова, Р. Р. Исмагилова, Д. В. Чачков, С. Ф. Малышева, В. А. Куимов, Я. А. Верещагина. – Санкт-Петербург. – 2019. – С. 46.

Основные результаты работы получены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН