

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

На правах рукописи

КУИМОВ

Владимир Анатольевич

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

Специальность 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

диссертация на соискание ученой степени

доктора химических наук

Иркутск – 2021

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	12
ГЛАВА 1. ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЛОВ ЭЛЕМЕНТНЫМ ФОСФОРОМ.....	17
1.1. Фосфорилирование электрофилов в условиях межфазного катализа (МФК).....	21
1.1.1. Органилгалогениды в реакциях нуклеофильного замещения в системе элементный фосфор/концентрированный водный раствор КОН/органический растворитель/ катализатор межфазного переноса	23
1.1.1.1. Реакции алкилгалогенидов с элементарным фосфором в условиях межфазного и мицеллярного катализа	23
1.1.1.1.1. Синтез алкил- <i>H</i> -фосфиновых кислот.....	23
1.1.1.1.2. Синтез алкилфосфоновых кислот.....	30
1.1.1.2. Реакции аллилгалогенидов с элементарным фосфором в условиях межфазного катализа.....	45
1.1.1.3. Реакции органилгалогенидов бензильного типа с элементарным фосфором в условиях межфазного катализа.....	52
1.1.1.3.1. Фосфорилирование бензилхлорида элементарным фосфором.....	52
1.1.1.3.2. Фосфорилирование 4-винилбензилхлорида элементарным фосфором.....	55
1.1.1.3.3. Фосфорилирование 1-нафтилметилхлорида элементарным фосфором.....	59
1.1.1.4. Реакции гетарилметилгалогенидов с элементарным фосфором в условиях МФК.....	62
1.1.1.4.1. Фосфорилирование 2-пиколилхлорида.....	62
1.1.1.4.2. Фосфорилирование хлорметилпиразолов.....	67
1.1.1.4.3. Фосфорилирование хлорметилимидазолов.....	69
1.2. Фосфорилирование электрофилов элементарным фосфором в суперосновных системах типа МОН/полярный апротонный комплексообразующий растворитель (ПАКР).....	72
1.2.1. Арил- и гетарилгалогениды в реакциях с элементарным фосфором	72
1.2.1.1. Арилгалогениды в реакциях ароматического нуклеофильного замещения ($S_{N}Ar$) в системе элементный фосфор/КОН/ПАКР	72
1.2.1.1.1. Синтез трис(3-толил)фосфинхалькогенидов.....	87
1.2.1.2. 2-Пиридилгалогениды в реакциях ароматического нуклеофильного замещения ($S_{N}Ar$) в системе элементный фосфор/КОН/ДМСО	97
1.2.1.3. Арилгалогениды в реакциях радикально-нуклеофильного замещения ($S_{RN}1$) в системе элементный фосфор/ КОН/ПАКР	106

1.2.1.3.1. Фосфинирование 1-галогеннафталинов красным фосфором в системе КОН/ДМСО.....	106
1.2.1.3.1.1. 1-Бромнафталин.....	106
1.2.1.3.1.2. 1-Хлорнафталин.....	112
1.2.1.3.2. Восстановительные реакция 9-галогенантраценов и антраценов в системе красный фосфор/КОН/ДМСО.....	116
1.2.1.3.3. Восстановительные реакции конденсированных гетероаренов и галогенгетероаренов в системе красный фосфор/КОН/ДМСО.....	123
1.2.2. Виниларены и -гетарены в реакциях с элементным фосфором в системе КОН/ДМСО.....	126
1.2.2.1. Фосфорилирование терминальных виниларенов	
1.2.2.1.1. Фосфорилирование стирола.....	126
1.2.2.1.2. Фосфорилирование 4-хлорстирола.....	131
1.2.2.1.3. Фосфорилирование 4-третбутилстирола.....	132
1.2.2.1.4. Синтез третичных фосфинсульфидов.....	135
1.2.2.1.5. Фосфорилирование 4-метоксистирола.....	139
1.2.2.1.6. Фосфорилирование 2-винилнафталина.....	141
1.2.2.1.7. Фосфорилирование имидазола и его производных.....	142
1.2.2.2. Фосфорилирование интернальных виниларенов.....	146
1.2.2.2.1. Реакции элементного фосфора с аллилбензолами.....	146
1.2.2.2. Реакция с аллилбензолами при микроволновом облучении.....	150
ГЛАВА 2. ФОСФИН(ИЛ)ИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЛОВ РН-СОЕДИНЕНИЯМИ.....	153
2.1. Реакции присоединения РН-соединений.....	153
2.1.1. Реакции присоединения фосфина (РН ₃) к алкенам.....	153
2.1.1.1. Реакции присоединения фосфина к 4-метоксистиролу.....	160
2.1.1.2. Реакции присоединения фосфина к 4-трет-бутилстиролу.....	163
2.1.1.3. Реакции присоединения фосфина к винилимидазолам.....	166
2.1.1.4. Реакции присоединения фосфина к винилпиридинам.....	167
2.1.1.5. Прямое фосфинирование фуллерена С ₆₀ фосфином.....	169
2.1.2. Реакции присоединения первичных фосфинов к дивинилсульфиду.....	173
2.1.3. Реакции присоединения вторичных фосфинов и фосфинхалькогенидов.....	179
2.1.3.1. Реакции присоединения к алкенам.....	179
2.1.3.1.1. Реакции присоединения к аллильным соединениям.....	179
2.1.3.1.2. Реакции присоединения к винильным соединениям.....	180

2.1.3.1.2.1. Реакции присоединения к трис(4-винилбензил)фосфиноксиду.....	180
2.1.3.1.2.2. Реакции присоединения к тетравиниловому эфиру пентаэритрита.....	187
2.1.3.1.3.3. Реакции присоединения к фуллерену C ₆₀	192
2.1.3.1.3.4. Реакции присоединения к N-винилпирролам.....	201
2.1.3.1.3.5. Реакции присоединения к винил(алкил)халькогенидам.....	203
2.1.3.1.3.6. Реакции присоединения к дивинилсульфиду.....	206
2.1.3.2. Реакции присоединения к алкинам.....	207
2.1.3.2.1. Реакции нуклеофильного присоединения вторичных фосфиноксидов и фосфинсульфидов к ацетиленам.....	207
2.1.3.2.2. Реакции радикального присоединения вторичных фосфинселенидов к арилацетиленам.....	213
2.1.3.3. Реакции присоединения к C=O группе.....	218
2.1.3.3.1. Реакции присоединения вторичных фосфинхалькогенидов к 4- и 5- пиразолкарбальдегидам.....	218
2.2. Реакции замещения для органилгалогенидов и RN-соединений.....	224
2.2.1. Фосфин (PH ₃) в реакциях нуклеофильного замещения	224
2.2.1.1. Фосфин в реакциях с аллилгалогенидами.....	226
2.2.1.2. Фосфин в реакциях с 4-винилбензилхлоридом.....	226
2.2.2. Фосфин в реакциях радикально-нуклеофильного замещения (S _{RN} 1).....	227
2.2.2.1. Фосфин в реакциях с органилгалогенидами бензильного ряда.....	227
2.2.2.2. Фосфин в реакциях с галогеннафталинами.....	227
2.2.2.2.1 1-бромнафталин.....	227
2.2.2.2.2 1-хлорнафталин.....	237
ГЛАВА 3. РЕАКЦИИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТНОГО ФОСФОРА И ФОСФИНА.....	240
3.1. Реакции циклизации	240
3.1.1. Гетероциклизация α-гидроксифосфиноксидов: синтез бензофосфоринан-2- оксидов.....	240
3.2. Реакции солеобразования.....	242
3.3. Реакции комплексообразования	243
3.3.1. Синтез Pd(II) и Cu(II) комплексов с три(1-нафтил)фосфином.....	243
3.3.1.1. Новые циклопалладатные комплексы с три(1-нафтил)фосфином и их каталитическая активность в кросс-сочетании Соногаширы.....	243
3.3.1.2. Новый медный комплекс с три(1-нафтил)фосфином.....	250

3.3.1.3. Три(1-нафтил)фосфин в беспалладиевой версии реакции Соногаширы.....	252
3.3.2. Реакции фосфинатов и диселенофосфинатов аммония с солями металлов.....	258
3.3.2.1. Реакция бис(2-фенилэтил)фосфината аммония с прекурсором Cu(I).....	259
3.3.2.2. Синтез 8-ядерных кластеров меди Cu(I) с диселенофосфинатными лигандами.....	260
3.3.2.3. Синтез Zn(II), Cd(II) и Hg(II) комплексов с диселенофосфинатными лигандами.....	271
3.3.2.4 Синтез халькогеноцентрированных диселенофосфинатных Zn(II) кластеров и координационного полимера Zn(II).....	279
3.3.2.5. Синтез комплексов диселенофосфинатов Sb(III), Bi(III), Cr(III).....	286
3.3.3. Синтез Ga(III) и In(III) комплексов с диселенофосфитными лигандами.....	297
ГЛАВА 4. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СИНТЕЗИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ	
4.1. Третичные фосфиноксиды – реагенты-интенсификаторы при обогащении сульфидных медно-никелевых руд.....	316
4.2. Третичные фосфиноксиды – экстрагенты благородных металлов.....	316
4.3. ФОС как антипирены для полимерных материалов.....	317
4.4. фосфорорганические сцинтилляторы.....	319
ГЛАВА 5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ПОДРОБНОСТИ.....	
Общие сведения	
5.1. Синтез фосфиновых и фосфоновых кислот.....	323
5.1.1. Общая процедура синтеза алкил- <i>H</i> -фосфиновых кислот из алкилбромидов и красного фосфора в системе водн. КОН/толуол/ТЭБАХ.....	323
5.1.2. Синтез алкил- <i>H</i> -фосфиновых кислот из алкилбромидов в системе P _{red} /водн. КОН/ толуол/ПЭГ ₁₀₀₀ . (Общая процедура).....	326
5.1.3. Синтез алкилфосфоновых кислот из алкилбромидов в системе P _{red} /водн. КОН/ толуол/СТАВ. (Общая процедура).....	329
5.2. Реакция аллилгалогенидов с элементарным фосфором в условиях МФК.....	333
5.2.1. Фосфинилирование аллилбромида белым фосфором.....	333
5.2.2. Фосфинирование аллилхлорида белым фосфором.....	333
5.2.3. Реакция аллилбромида с красным фосфором при микроволновом содействии.....	334
5.3. Реакции элементарного фосфора с органилхлоридами бензильного ряда в условиях МФК..	335
5.3.1. Реакция бензилхлорида с красным фосфором при микроволновом содействии.....	335
5.3.2. Реакция элементарного фосфора с 4-винилбензилхлоридом.....	335
5.3.2.1. Реакция 4-винилбензилхлорида с красным фосфором в системе водн. КОН/ 1,4- диоксан/ТЭБАХ: синтез трис(4-винилбензил)фосфиноксида.....	335

5.3.2.2. Реакция 4-винилбензилхлорида с белым фосфором в системе водн. КОН/1,4-диоксан/ТЭБАХ: синтез 4-винилбензилфосфиновой кислоты.....	336
5.3.3. Реакция элементарного фосфора с 1-хлорметилнафталином.....	337
5.3.3.1. Реакция белого фосфора с 1-хлорметилнафталином в системе водн. КОН/диоксан/ТЭБАХ: синтез бис(1-нафтилметил)фосфиноксида	337
5.3.3.2. Реакция красного фосфора с 1-хлорметилнафталином в системе водн. КОН/диоксан/ТЭБАХ: синтез трис(1-нафтилметил)фосфиноксид.....	338
5.3.3.3. Реакция белого фосфора с 1-хлорметилнафталином в системе водн. КОН/бензол/ТЭБАХ: синтез бис(1-нафтилметил)фосфиновой кислоты.....	338
5.3.3.4. Реакция 1-хлорметилнафталина с красным фосфором при микроволновом содействии.....	339
5.3.4. Реакция элементарного фосфора с 2-пиколилхлоридом в системе водн. КОН/толуол/МФК.....	340
5.3.4.1. Синтез 2-пиколилхлорид гидрохлорида.....	340
5.3.4.2. Синтез трис(2-пиколил)фосфиноксида из красного фосфора.....	340
5.4. Фосфинирование арилгалогенидов красным фосфором в сверхосновных системах типа ПАКР/КОН.....	341
5.4.1. Получение исходных арилгалогенидов.....	341
5.4.2. Синтез триарилфосфинов.....	341
5.4.2.1. Получение трифенилфосфина (Ph_3P).....	341
5.4.2.2. Получение тритолилфосфинов (ToI_3P).....	341
5.4.2.3. Получение трис(4-амидофенил)фосфина (Bza_3P).....	343
5.4.2.4. Получение тринафтилфосфинов (Nr_3P) из фторнафталинов и красного фосфора.....	343
5.4.2.5. Получение три(1-нафтил)фосфина из 1-бромнафталина и красного фосфора.....	344
5.4.2.6. Взаимодействие три(1-нафтил)фосфина с элементарными серой и селеном.....	347
5.5. Фосфорилирование алкенов элементарным фосфором в суперосновных системах типа МОН/ПАКР.....	348
5.5.1. Фосфорилирование терминальных алкенов.....	348
5.5.1.1. Фосфорилирование стирола элементарным фосфором в системе КОН/DMSO.....	348
5.5.1.1.1. Реакция белого фосфора со стиролом при 45–50°C.....	348
5.5.1.1.2. Реакция красного фосфора со стиролом при 45–50°C.....	349
5.5.1.1.3. Реакция стирола с красным фосфором при микроволновом содействии.....	350
5.5.1.1.4. Взаимодействие бис(2-фенилэтил)фосфиновой кислоты с 1-метоксинафталином.....	351

5.5.1.2. Фосфорилирование 4-метоксистирола красным фосфором в системе KOH/DMSO....	351
5.5.1.2.1. Реакция красного фосфора с 4-метоксистиролом при конвекционном нагреве.....	351
5.5.1.2.2. Фосфорилирование 4-метоксистирола красным фосфором при микроволновом облучении.....	352
5.5.1.3. Фосфорилирование 4- <i>трет</i> -бутилстирола в системе KOH/DMSO.....	353
5.5.1.3.1. Реакция красного фосфора с 4- <i>трет</i> -бутилстиролом при конвекционном нагреве.....	353
5.5.1.3.2. Реакция красного фосфора с 4- <i>трет</i> -бутилстиролом при микроволновом нагреве..	354
5.5.1.3.3. Конкурентная реакция между стиролом и 4- <i>трет</i> -бутилстиролом.....	355
5.5.1.4. Фосфорилирование 4-хлорстирола в системе KOH/DMSO.....	355
5.5.1.4.1. Реакция красного фосфора с 4-хлорстиролом при конвекционном нагреве.....	355
5.5.1.4.2. Реакция красного фосфора с 4-хлорстиролом при микроволновом содействии.....	355
5.5.1.5. Фосфорилирование 2-винилнафталина элементарным фосфором в системе KOH/DMSO.....	356
5.5.1.5.1. Реакция белого фосфора с 2-винилнафталином при 90–96°C.....	356
5.5.1.6. Синтез третичных фосфинсульфидов из ароматических алкенов, красного фосфора и элементарной серы в системе KOH/DMSO в условиях микроволновой активации.....	357
5.5.1.6.1. Синтез трис(2-фенилэтил)фосфинсульфида.....	357
5.5.1.6.2. Синтез трис[4-(<i>трет</i> -бутил)фенилэтил]фосфинсульфида.....	357
5.5.1.6.3. Синтез трис(4-хлорфенилэтил)фосфинсульфида.....	358
5.5.1.6.4. Взаимодействие стирола с красным фосфором и элементарной серой в системе KOH/DMSO при 90–95°C.....	359
5.5.2. Фосфорилирование интернальных алкенов	
5.5.2.1. Фосфорилирование аллилметоксибензолов в системе KOH/DMSO.....	360
5.5.2.1.1. Синтез 1-метил-2-арилэтилфосфиновых кислот (общая методика).....	360
5.5.2.1.2. Получение солей алкалоидов фосфиновых кислот.....	360
5.5.2.1.3. Изомеризация 1-аллил-2-метоксибензола в 1-метокси-2-(<i>E</i> -проп-1- енил)бензол.....	365
5.5.2.1.4. Реакция красного фосфора с 1-метокси-2-(<i>E</i> -проп-1-енил)бензолом.....	365
5.5.2.1.5. Фосфорилирование аллилметоксибензолов красным фосфором.....	365
5.6. Фосфорилирование электрофилов Р-Н соединениями	
5.6.1. Реакции присоединения Р-Н соединений	

5.6.1.1. Реакции присоединения к алкенам.....	369
5.6.1.1.1. Реакции присоединения фосфина (PH ₃) с алкенами.....	369
5.6.1.1.1.1. Получение фосфина.....	369
5.6.1.1.1.2. Реакция фосфина с 4-метоксистиролом.....	369
5.6.1.1.1.2.1. Синтез бис[2-(4-метоксифенил)этил]фосфина.....	370
5.6.1.1.1.2.2. Синтез трис[2-(4-метоксифенил)этил]фосфина.....	370
5.6.1.1.1.2.3. Синтез фосфиноксидов бис[2-(4-метоксифенил)этил]- и трис[2-(4-метоксифенил)этил]фосфиноксидов (общая процедура).....	371
5.6.1.1.1.2.4. Синтез фосфинсульфидов 81b , 82a и фосфинселенидов 81c , 82b (общая процедура)	371
5.6.1.1.1.3. Реакция фосфина с 4- <i>трет</i> -бутилстиролом.....	373
5.6.1.1.1.3.1. Получение бис[4-(<i>трет</i> -бутил)фенэтил]фосфина.....	373
5.6.1.1.1.3.2. Получение трис[4-(<i>трет</i> -бутил)фенэтил]фосфина.....	373
5.6.1.1.1.4. Реакция фосфина с фуллереном C ₆₀	375
5.6.1.1.1.4.1. Взаимодействие фуллерена C ₆₀ с фосфином в 1,2-ксилоле.....	375
5.6.1.1.1.4.2. Взаимодействие фуллерена C ₆₀ с фосфином в 1,4-ксилоле.....	376
5.6.1.1.2. Реакции присоединения первичных фосфинов с винильными соединениям.....	376
5.6.1.1.2.1. Циклоприсоединение первичных фосфинов к дивинилсульфиду.....	376
5.6.1.1.2.2. Взаимодействие фосфина с дивинилсульфидом в диоксане.....	378
5.6.1.1.3. Реакции присоединения вторичных фосфинов и их халькогенидов	
5.6.1.1.3.1. Фосфинирование фуллерена C ₆₀ вторичными фосфинами.....	379
5.6.1.1.3.1.1. Синтез дифенил(C ₆₀ H)фосфиноксида.....	379
5.6.1.1.3.1.2. Синтез бис(2-фенилэтил)(C ₆₀ H) фосфиноксида.....	379
5.6.1.1.3.2. Взаимодействие вторичных фосфинов и фосфинхалькогенидов с трис(4-винилбензил)фосфиноксидом в радикальных условиях.....	380
5.6.1.1.3.2.1. Синтез трис{4-[2-(2-дифенилэтилфосфино)этил]-бензил} фосфиноксида.....	380
5.6.1.1.3.2.2. Общий способ получения тетрафосфинтетраоксидов.....	381
5.6.1.1.3.2.3. Общая методика получения тетрафосфин-тетрахалькогенидов.....	383
5.6.1.1.3.2.4. Восстановление тетрафосфинтетрасульфида натрием.....	387
5.6.1.1.3.3. Взаимодействие вторичных фосфинов и фосфинхалькогенидов с тетравиниловым эфиром пентаэритрита.....	388
5.6.1.1.3.3.1. Получение тетрафосфинов и тетрафосфинтетрахалькогенидов.....	388
5.6.1.1.3.3.2. Синтез соли тетрафосфония.....	390
5.6.1.1.3.3.3. Реакция Виттига-Хорнера.....	391

5.6.1.1.3.4. Взаимодействие вторичных фосфинов и фосфинхалькогенидов с винил- и аллилимидазолами.....	391
5.6.1.1.3.4.1. Взаимодействие бис(2-фенилэтил)фосфинсульфида с 1-аллилимидазолом.....	392
5.6.1.1.3.4.2. Взаимодействие бис(2-фенилэтил)фосфинсульфида с 1-аллилбензимидазолом.....	392
5.6.1.1.3.5. Радикальное присоединение вторичных фосфинов к <i>N</i> -винилпирролам.....	392
5.6.1.1.3.6. Радикальное присоединение вторичных фосфинов к винилсульфидам и винилселенидам.....	394
5.6.1.1.3.7. Радикальное присоединение вторичных фосфинов к дивинилсульфиду.....	397
5.6.1.2. Реакции присоединения к алкинам.....	398
5.6.1.2.1. Реакция нуклеофильного присоединения вторичных фосфинсульфидов и фосфиноксидов к терминальным ацетиленам.....	398
5.6.1.2.1.1. Реакция бис(2-фенилпропил)фосфиноксида с ацетиленом.....	398
5.6.1.2.1.2. Реакция бис(2-фенилэтил)фосфинсульфида с ацетиленом.....	399
5.6.1.2.1.3. Реакция бис(2-фенилэтил)фосфинсульфида с метилацетиленом.....	400
5.6.1.2.1.4. Реакция бис(2-фенилэтил)фосфинсульфида с фенилацетиленом.....	401
5.6.1.2.2. Реакции радикального присоединения (вторичных фосфинселенидов к терминальным ацетиленам).....	402
5.6.1.2.2.1. Синтез алкенилфосфинселенидов в присутствии ДАК.....	402
5.6.1.2.2.2. Синтез и характеристика алкенилфосфинселенидов при УФ-инициировании.....	404
5.6.1.3. Реакции присоединения вторичных фосфинхалькогенидов к С=О группе.....	406
5.6.1.3.1. Взаимодействие вторичных фосфинхалькогенидов с 4-, 5-пиразолкарбальдегидами.....	406
5.6.1.3.1.1. Синтез исходных пиразолкарбальдегидов.....	406
5.6.1.3.1.1.1. 1-Изопропил-1 <i>H</i> -пиразол-5-карбальдегид.....	406
5.6.1.3.1.1.2. 1-Метил-1 <i>H</i> -пиразол-5-карбальдегид.....	406
5.6.1.3.1.1.3. Синтез пиразольных карбальдегидов 1-Метил-1 <i>H</i> -пиразол- и 1,3-Диметил-1 <i>H</i> -пиразол-4-карбальдегидов.....	406
5.6.1.3.1.2. Синтез халькогенофосфорилгидроксиметилпиразолов.....	407
5.6.1.3.1.3. Силилирование гидроксигруппы пиразола 132с. Синтез 5-(бис(2-фенилэтил)фосфорил(триметилсилилокси)метил)-1-метил-1 <i>H</i> -пиразола.....	413
5.6.1.3.1.4. (Дифенилфосфорил)гидроксиметил(1-метил-1 <i>H</i> -пиразол-5-иум)трифлат.....	414

5.6.2. Реакции замещения с участием фосфина (PH ₃) и органилгалогенидов.....	414
5.6.2.1. Получение три(1-нафтил)фосфина из 1-галогеннафталинов и фосфина в системе ^t BuOK/DMSO.....	414
5.6.2.2. Синтез ди(1-нафтил)фосфина фосфинированием 1-бромнафталина фосфином в системе ^t BuOK/DMSO	415
5.7. Реакции фосфорорганических соединений, полученных на основе элементарного фосфора или фосфина (PH ₃).....	417
5.7.1. Реакции циклизации.....	417
5.7.1.1. Синтез исходных.....	417
5.7.1.2. Синтез бензофосфоринан-2-оксидов (общая процедура).....	418
5.7.2. Реакции солеобразования.....	419
5.7.2.1. Реакции фосфинов с алкилгалогенидами.....	420
5.7.3. Реакции комплексообразования.....	420
5.7.3.1. Синтез комплексов три(1-нафтил)фосфина.....	420
5.7.3.1.1. Синтез <i>транс</i> -бис[три(1-нафтил)фосфин]палладий(II) дихлорида.....	420
5.7.3.1.2. Синтез комплекса хлоро(2-[(диметиламино)метил]фенил-κ ² -C,M)[три(1- нафтил)фосфин-κ-P]палладия(II)	420
5.7.3.1.3. Синтез комплекса хлоро(2-[(диметиламино)метил]ферроценил-κ ² -C,M)[три(1- нафтил)фосфин-κ-P]палладий(II)	421
5.7.3.1.4. Общая процедура кросс-сочетания 1-этинил-4-нитробензола с 1-иодаренами, катализируемая комплексами Pd.....	422
5.7.3.1.5. Синтез комплекса йодо(1,10-фенантролин-κ ² -N,N)[три(1-нафтил)фосфин-κ-P]меди(I) в виде сольвата с дихлорметаном.....	422
5.7.3.1.6. Общая процедура кросс-сочетания по Соногашире арилалкинов с иодаренами (беспалладиевая версия).....	423
5.7.3.2. Синтез фосфинатов меди(I).....	423
5.7.3.3. Синтез диселенофосфинатов сурьмы(III), висмута(III), хрома(III) и их структурная характеристика	425
5.7.3.3.1. Синтез комплекса Sb[Se ₂ P(CH ₂ CH ₂ Ph) ₂] ₃	425
5.7.3.3.2. Синтез комплекса Sb(Se ₂ PPh ₂) ₃	425
5.7.3.3.3. Синтез комплекса Bi[Se ₂ P(CH ₂ CH ₂ Ph) ₂] ₃	425
5.7.3.3.4. Синтез комплекса Bi(Se ₂ PPh ₂) ₃	425
5.7.3.3.5. Синтез комплекса Cr[Se ₂ P(CH ₂ CH ₂ Ph) ₂] ₃	426
5.7.3.3.6. Синтез комплекса Cr(Se ₂ PPh ₂) ₃	426

5.7.3.4. Синтез Ga(III) и In(III) комплексов с селенофосфитными лигандами.....	426
5.7.3.4.1. Синтез галлатов [$\{\text{Cr}(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{O}^i\text{Pr})_2\}_2\text{Se}_n][\text{GaCl}_4]_2$, (Se_2) и (Se_3).....	426
5.7.3.4.2. Синтез индатов [$\{\text{Cr}(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{O}^i\text{Pr})_2\}_2\text{Se}_n][\text{InCl}_4]_2$, (Se_2) и (Se_3).....	427
5.7.3.4.3. Реакции галлатов и индатов с третичным (или вторичным) фосфином.....	427
5.7.3.4.4. Синтез диселенофосфата галлия $\{[(^i\text{PrO})_2\text{PSe}_2]_3\text{Ga}\}$	427
5.7.3.4.5. Синтез дикарбонил(η^5 -циклопентадиенил)диизопропилфосфорил железа(II), [$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{O})(\text{O}^i\text{Pr})_2$].....	428
5.7.3.5. Синтез Zn(III), Cd(II) и Hg(II) комплексов с диселенофосфинатными лигандами.....	428
5.7.3.5.1. Синтез комплекса [$\text{Zn}_2(\text{Se}_2\text{PPh}_2)_4$].....	428
5.7.3.5.1. Синтез комплекса [$\text{Cd}_2(\text{Se}_2\text{PPh}_2)_4$].....	428
5.7.3.5.3. Синтез комплекса [$\text{Hg}_2(\text{Se}_2\text{PPh}_2)_4$].....	429
5.7.3.6. Синтез халькоген-центрированных диселенофосфинатных кластеров Zn(II).....	429
5.7.3.6.1. Синтез кластера [$\text{Zn}_4(\mu_4\text{-Se})\{\text{Se}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2\}_6$].....	429
5.7.3.6.2. Синтез кластера [$\text{Zn}_4(\mu_4\text{-S})\{\text{Se}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2\}_6$].....	429
5.7.3.6.3. Синтез комплекса $[-\text{ZnBr}(\text{OC}_5\text{H}_5\text{N})\text{Se}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2]_n$	430
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.....	431
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	433
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....	439
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....	443
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	458
БЛАГОДАРНОСТИ.....	603

ВВЕДЕНИЕ

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, высокорекреационноспособные 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 разрабатываться 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. Reguzzini, которые разработали оригинальные электрохимические и каталитические методы активации белого фосфора.

Ранее 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 элементорганического 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).

Куимов В.А. в 2007 г являлся лауреатом премии «Международной академической издательской компании «Наука/Интерпериодика» за лучшую публикацию в журналах РАН; в 2008 г лауреат премии им. академика В. А. Коптюга за работу “Трехкомпонентные реакции нанокмозитов красного фосфора с электрофилами и сильными основаниями: новый удобный и экологически безопасный синтез важных фосфорорганических соединений”, представленную им на конкурс молодых ученых СО РАН; в 2010 г призер конкурса на право получения грантов Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук в области знания: Химия, новые материалы и химические технологии, МК-629.2010.3.

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:

- Проанализировать и принципиально дополнить данные о реакции виниларенов и органилгалогенидов с элементным фосфором в присутствии сверхоснований;
- Исследовать малоизученные процессы нуклеофильного (и радикально-нуклеофильного) замещения галогена в галогенаренах и галогенгетаренах фосфид- и полифосфид-анионами, генерируемыми из элементного фосфора и сверхсильных оснований;
- Развить химию радикального, нуклеофильного и некаталитического присоединения доступных (синтезируемых, в первую очередь, на основе элементного фосфора) первичных и вторичных фосфинов и фосфинхалькогенидов к C=C, C≡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 элементного 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-метоксистирола, 4-хлорстирола).

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 фосфоновых 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 (NMP) вместо токсичного и дорогого ГМФТА создает реальные перспективы для промышленной реализации этой важной реакции!

Реализована трехкомпонентная реакция между арилэтенами, красным фосфором и элементной 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 фосфоновых 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 тетраденатных 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/DMCO, 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, элементарного 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.

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. Борису Александровичу Трофимову, д.х.н. проф. Нине Кузьминичне Гусаровой и д.х.н. Светлане Филиповне Малышевой, существенно повлиявшим на выбор тематики работы и оказавшим неоценимую помощь в проводимых исследованиях. Я также благодарен д.х.н. Артемьеву, к.х.н. Борису Геннадьевичу Сухову, к.х.н. Наталье Алексеевне Белогорловой, к.х.н. Людмиле Андреевне Опариной, к.х.н. Нине Ивановне Ивановой и д.х.н. Лидии Никифоровне Паршиной за помощь в работе и плодотворные дискуссии. Особую благодарность выражаю профессору Чен-Вей Лю и его сотрудникам (Dong Hwa University, Taiwan).

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 страницы машинописного текста (45 таблиц, 77 рисунков). Работа не имеет обособленного литературного обзора. Это обусловлено спецификой темы диссертации, многоплановостью ее проблематики, затрагивающей различные аспекты фосфорорганической, физико-органической и теоретической химии. Нам показалось более рациональным систематизировать и распределить имеющиеся литературные данные таким образом, чтобы они в наибольшей степени соответствовали конкретному разделу диссертации. Это позволило более адресно провести литературную проработку, дать критический анализ известных решений и возможно яснее обосновать необходимость проводимых исследований.

ГЛАВА 1. ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ¹ ЭЛЕКТРОФИЛОВ ЭЛЕМЕНТНЫМ ФОСФОРОМ

Фосфор относится к элементам жизни,^[1] который занимает определяющую роль в существовании живой природы на нашей планете. Его активация и модификация занимала и занимает множество умов человечества. Среди них известные школы: академика Трофимова Б. А.,^[2-6] Синяшина О. Г.,^[7-9] Перузину М.^[10-15] и др.^[16-18] Однако, как и в случае с нефтью, количество доступных фосфатов в земле истощается, и это надвигающийся кризис, так как до конца этого столетия легкодоступные глобальные запасы фосфора начнут истощаться.

Химия фосфорорганических соединений (ФОС) достаточно богата, и такие химические объекты занимают значительное место среди множества органических соединений с точки зрения их свойств и применений. Написано несколько обзоров и книг по химии фосфора^[19-20] и его соединений.^[19, 21-27]

Если касаться химии элементного фосфора, то в настоящее время наиболее развита и распространена химия белого фосфора (как наиболее простой реакционно-способной аллотропной модификации), по химии которого написано множество обзоров^[14, 28-34] и глав в книгах.^[15, 35-37] В данной главе про элементный фосфор будут рассмотрены вопросы, касающиеся использованию и экологически чистому применению элементного фосфора (в первую очередь красной модификации) в синтезе ФОС. В последнем десятилетии наиболее прогрессивным рассматривается даже использование черного фосфора в качестве фосфорилирующего вещества.^[38] Химия красного фосфора исследована чрезвычайно мало (в виду общераспространенному мнению о его низкой реакционной способности), и описана в единичных статьях^[39-40] и обзорах, в основном принадлежащих школе академика Б. А. Трофимова.

Фосфорорганические соединения широко используются во всем мире в качестве сельскохозяйственных химикатов, лекарственных средств,^[41] антипиренов, пластификаторов и стабилизаторов, селективных экстрагентов для солей металлов из руд, добавок для нефтепродуктов и ингибиторов коррозии. Более того, они также наделены свойствами связывать металлы, по этой причине они играют первостепенную роль в катализе, будучи способными направлять активность и селективность металла. В настоящее время фосфорорганические соединения производятся в промышленном масштабе с использованием

¹ Исторически термин «фосфорилирование» использовался для обозначения реакций образования связей Р-О-С, т. е. образования производных фосфорной кислоты (в основном в биохимических процессах). На сегодняшний момент в мировой литературе термин «фосфорилирование» используется в качестве «общего, суммирующего» названия для всех процессов фосфинирования (образование фосфинов), фосфинилирования (образование фосфиноксидов и фосфиновых кислот), фосфонилирования (образование фосфоновых кислот или их производных), хотя ни одной связи Р-О-С не образуется в этих реакциях.

дешевых и крупнотонажных белого фосфора и хлора посредством экологически вредного процесса, который генерирует эквивалентное количество хлорированных отходов.^[42-45] На первой стадии P_4 сначала галогенируется до хлорида фосфора (PCl_3), а на последующей стадии атомы хлора замещаются органическими группами, образуя желаемый фосфин R_3P и три молярных эквивалента хлорированных отходов. С другой стороны, реакция $OPCl_3$ со спиртом дает соответствующий органический фосфат $(RO)_3PO$ и трехкратное мольное количество HCl . Другими словами, современные промышленные технологии неэффективны с точки зрения атома и энергии и совершенно далеки от устойчивого и экологически безопасного процесса. Следовательно, прямые и селективные процессы необходимы для того, чтобы избежать использования газообразного хлора, производство и транспортировка которого сопряжены с высокой степенью риска, и обойти образование галогенированных промежуточных и побочных продуктов, которые являются вредными для окружающей среды и требуют больших затрат, чтобы избавиться от них.^[42, 46]

В поисках альтернативной экологически безвредной технологии были предусмотрены несколько путей, начиная либо с элементного фосфора, либо с одного из его прямых низковалентных производных в виде гипофосфита (H_3PO_2).^[45]

К настоящему времени научные группы (исследователи) создали «зеленые» синтетические подходы к фосфорорганическим производным: среди них реакции элементного фосфора с органическими молекулами посредством фотохимического облучения, по радикальному механизму, путем электрофильного/нуклеофильного присоединения, опосредованного переходным металлом или электрохимическими средствами. Кроме того, J.-L. Montchamp разработал синтетическую стратегию, в которой гипофосфорная кислота и ее щелочные соли используются в качестве фосфорилирующих агентов в отношении органических молекул.^[43]

Много усилий в академических кругах было посвящено производству фосфинов и других фосфорорганических соединений (ФОС) альтернативным путем. Эти соединения действительно очень ценны во многих важных областях промышленности. Таким образом, фосфины как лиганды по отношению к металлическому центру играют ключевую роль в катализе, а фосфаты, фосфонаты и фосфинаты используются в качестве добавок к полимерам, поскольку наделены особыми свойствами и могут действовать как пластификаторы и антипирены. Согласно законодательству ЕС,^[47] антипирены на галогеновой основе запрещены, что подталкивает как научные круги, так и промышленность к поиску и разработке новых материалов, которые ведут себя как эффективные антипирены и не содержат галогенов. В поисках альтернативных способов получения фосфорорганических соединений в последние

десятилетия были накоплены огромные знания о химии P_4 , хотя методы прямой функционализации все еще недостаточны и применимы в основном в лабораторных масштабах.

Один из наиболее распространенных подходов основан на использовании переходного металла, который может сначала активировать белый фосфор посредством координации с металлическим центром, а затем скоординированный P_4 -фрагмент склонен к дальнейшей реакции с подходящим органическим реагентом. Этот подход разрабатывался в основном в группах академика Синяшина О.Г. и флорентийской группе Peruzini M.

С появлением концепции «подхода зеленой химии» современные химики также уделяют внимание определенным параметрам зеленой химии при разработке нового синтетического протокола или изменении существующих.^[48-50]

Среди различных подходов, основанных на использовании зеленой химии, использование экологически чистых и дешевых катализаторов (лучше отсутствие катализаторов вообще), уход от токсичных органических растворителей, простое протекание реакции и энергоэффективность являются заслуживающими внимания параметрами, которые учитываются при разработке новых протоколов.

Концепция «дизайна энергоэффективности» заключается в разработке синтетических стратегий, которые требуют меньшего или минимального количества энергии для проведения конкретной реакции с оптимальной производительностью. Во время крупномасштабного промышленного производства использование энергии также является жизненно важной задачей. Таким образом, проведение органических преобразований при температуре и давлении окружающей среды и применение других энергоэффективных инструментов зеленой химии, таких как микроволновое излучение, ультразвук, видимое и ультрафиолетовое излучение и технологии шаровой механо-химии, являются современными решениями!

В диссертации приводятся несколько различных названий процесса образования ФОС, такие как фосфинирование (образование фосфинов RPH_2 , R_2PH , R_3P), фосфонирование (phosphonation образование фосфоновых кислот $RP(O)(OH)_2$ и их производных), фосфонилирование (phosphonylation, образование 1-2 связей P-C и 2 связей P-O, например, для синтеза фосфиновых кислот, $RP(O)NOH$, $R_2P(O)OH$ или фосфонитов и их производных), фосфинилирование (phosphinylation, образование 2-3 связей P-C и 1 связи P-O, например, синтез вторичных $R_2P(O)H$ и третичных R_3PO фосфиноксидов). Часто используемое в научной литературе понятие «*фосфорилирование*» носит общий характер, и относится к образованию 2-4 связей P-O, т. е. образованию не истинных ФОС (фосфиты, фосфаты, фосфониты). Но тем не менее, чтобы охватить все вышеупомянутые реакции, и с целью общего обозначения образования разнообразных связей (P-C, P-N, P-O, P-S, P-Se и др.) в ФОС часто прибегают именно к такому усредненному названию (*фосфорилирование*).

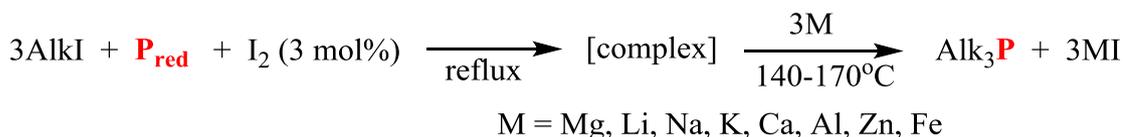
Элементный фосфор

Мировое производство белого фосфора составляет ~ 1 млн.т/г, из которого производят остальные Р-прекурсоры, такие как красный фосфор (P_{red}) ~ 10 тыс.т/г, фосфора трихлорид (PCl_3) ~ 350 тыс.т/г, фосфора пентасульфид (P_2S_5) ~ 300 тыс.т/г, фосфора пятиокись (P_2O_5) ~ 15 тыс.т/г, гипофосфиты щелочных металлов и кальция ($M^aH_2PO_2$) ~ 50 тыс. т/г, где количество производимого прекурсора косвенно говорит о востребованности данного реагента для нужд промышленности.^[51] Отсюда видно, что по сей день наиболее широко востребованы именно галогениды и халькогениды фосфора.

Элементный фосфор (в основном P_4) редко используется для синтеза ФОС, а красный фосфор и того реже. Работы по P_4 в основном представлены школами итальянских ученых (Перузини) и русской Казанской школой (академик Синяшин О. Г.). Тогда как работы по использованию синтетического потенциала красного фосфора в синтезе ФОС разрабатывались в основном в школе академика Б. А. Трофимова и редкими группами исследователей. Красный фосфор примерно в 2 раза дороже белого, но намного более безопасен, и потому его потенциал еще мало исследован и представляет значительный интерес исследователей.

Так, красный фосфор использовался в работах Кирсанова и Фещенко при фосфинировании алкилиодидов, где использовалось каталитическое или большое количество элементного йода.^[35, 52]

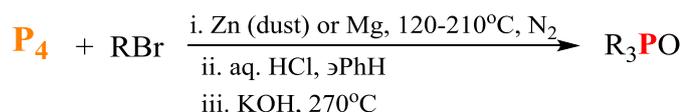
Схема 1.



Alk = n-Am (76%), n-Hex (75%), n-Hept (69%), n-Oct (80%), n-Non (75%), n-Dec (78%)

Академик М. И. Кабачник использовал методику,^[53] основанную на взаимодействии цинкорганического производного алкилбромидов с белым фосфором при 120–210°C, после обработки реакционной смеси соляной кислотой и КОН получал триалкилфосфиноксиды.

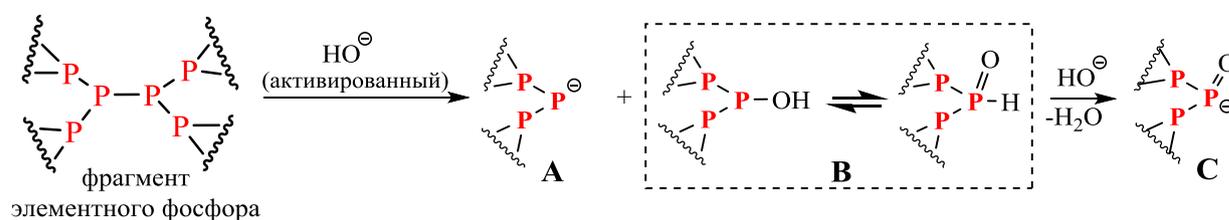
Схема 2.



R = sec-Oct (57%), sec-Non (82%)

Открытый в конце 1980-х годов Трофимовым Борисом Александровичем и Гусаровой Ниной Кузьминичной новый метод активации элементарного фосфора (белый, красный, даже черный) в гетерогенных высокоосновных средах является принципиально новым подходом к формированию связи С-Р. Он позволил фосфинировать, фосфинилировать и фосфонилировать разные классы органических соединений (органигалогениды, дигалогеналканы, алкены, ацетилены, оксираны) и получать первичные, вторичные и третичные фосфины, фосфиноксиды и кислоты. Главной особенностью реакции Трофимова-Гусаровой является конкуренция за электрофил между гидроксид- и полифосфид- (А) и/или полифосфинит (С) анионами, генерируемыми из элементарного фосфора в суперосновных системах² (МОН/ПАКР), где М = Na, K, Cs, а ПАКР – полярный апротонный комплексообразующий растворитель (например, DMSO, НМРА, NMP, DMF, DMA, sulfolane, и т.д.), или высокоосновных средах (водный р-р МОН/solv.*/PTCat), где solv* – нейтральный неполярный или слабополярный органический растворитель (бензол и его гомологи, циклические эфиры, глимы и др.), PTC* – катализатор межфазного переноса (схема 3). Ключевым моментом при этом становится момент – насколько и какой тип фосфорных нуклеофилов более комплементарен электрофилу (наилучшее соответствие симметрии внешних орбиталей и зарядовой плотности).

Схема 3. Генерирование полифосфид- и полифосфинит-анионов из элементарного фосфора (красного и белого) под действием сверхоснования.



1.1. Фосфорилирование электрофилов в условиях межфазного катализа (МФК)

Растворимость почти всех органических соединений в концентрированных растворах щелочей пренебрежимо мала.^[54] Так в 28%-ном аq.NaOH растворимость ацетона не превышает 1.1%, а в 50%-ном аq.NaOH $\sim 10^{-4}$ моль/л. 1,4-диоксан, который обычно очень хорошо растворяется в воде во всех соотношениях, почти полностью высаливается 50%-ными растворами щелочей, образуя 2-ую жидкую фазу, в которой твердые частицы красного фосфора (или эмульсионные капли белого фосфора, который плавится довольно низко, $T_{пл} \sim 40^\circ\text{C}$) также

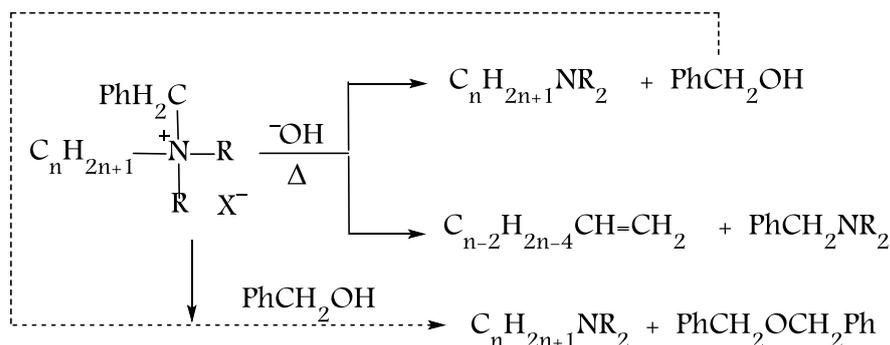
² Под суперосновной системой понимается среда, состоящая из сильного основания и растворителя или реагента, способного специфически связывать катион (комплексообразующий), «обнажая» сопряженный анион. Иными словами, сверхоснования – это сольватно-разделенные ионные пары сильных оснований или их синергетические комплексы как между собой, так и с более слабыми Льюисовскими основаниями, обладающие повышенной активностью анионов (за счет ослабления их взаимодействия с катионами).

не растворимы.³ Поэтому в действительности мы наблюдаем трехфазный катализ (жидкость/жидкость/твердое вещество (для P_{red}) или жидкость/жидкость/жидкость (для P₄)).

Среди множества катализаторов межфазного переноса (PТС*) наибольшее распространение получил катализатор Макоши (ТЭБАХ), который оказался более гидрофильным и топохимически приемлемым для межфазных систем типа 50%-ный водный раствор щелочи/орг.растворитель, по сравнению с высоколипофильными катализаторами типа Bu₄N⁺, Oct₄N⁺, аликват-336 (техн. [Oct₃NMe]Cl), катамин АБ (техн.[Bn(Alk)NMe₂]Cl). Известно также,^[54] что 50%-ные водные растворы щелочей обладают довольно высокими высушивающими свойствами, поэтому в органической фазе вода практически отсутствует. Большое значение имеют относительные скорости реакции в определенной системе, например бензол-вода. Так для ТВАВ $v = 0.7$, для ТЕВАВ $v = 2.2 \cdot 10^{-4}$, для СТАВ $v = 0.02$;

Известно, что бензилзамещенные четвертичные аммониевые соли в щелочной среде при повышенных температурах подвергаются следующим превращениям:

Схема 4. Деградация бензилалкиламмониевых солей под действием оснований



Микроволновое излучение (МВИ) можно рассматривать как новый путь активации красного фосфора, который повышают его активность в химических процессах. Чтобы оценить роль МВИ на реакционную способность красного фосфора, мы использовали комбинированный метод активации реакции красного фосфора с аллилгалогенидами, включающий совместное воздействие на них как сверхоснования, так и микроволнового излучения. Известно, что в большинстве случаев использование МВИ приводит к значительному увеличению скорости реакции по сравнению с традиционными способами нагрева, и продолжительность процесса уменьшается от нескольких часов или дней до нескольких минут. Одновременно чистота продуктов реакции также выше. По применению МВИ в межфазном катализе написано несколько обзоров и глав в книгах.^[55-59] Обычно, когда один или несколько реагентов не

³ Если в качестве орг. растворителя используется бензол или толуол, то P₄ частично или полностью (если взято большое количество растворителя) растворяется в них, особенно при повышении температуры (см. приложение I).

растворим или не смешивается с остальными компонентами (межфазный катализ) в условиях конвекционного нагрева гетерогенные реакции идут медленнее гомогенных, тогда как в условиях МВИ разница во времени существенно уменьшается.

Поскольку для 1,4-диоксана, бензола, толуола и глима параметры полярности (дипольный момент μ и диэлектрическая проницаемость ϵ) достаточно низки (см. приложение 1) по сравнению с водой ($\mu = 1,84$ Д, $\epsilon = 78,3$) и водным КОН,⁴ то вероятнее нагрев под действием МВИ приходится на последние. Увеличение полярности среды также усиливает микроволновой эффект: так ДМСО, ГМФТА, ДМФА, *N*-метил-2-пирролидон (NMP) имеют достаточно высокие параметры полярности (см. приложение 1) и могут служить хорошей средой для ускорения реакции. МВИ может изменить не только скорость, но и селективность процесса.

1.1.1. Органигалогениды в реакциях нуклеофильного замещения в системе элементный фосфор/концентрированный водный раствор КОН/органический растворитель/катализатор межфазного переноса

1.1.1.1. Реакции алкилгалогенидов с элементарным фосфором в условиях межфазного и мицелярного катализа

1.1.1.1.1. Синтез алкил-*H*-фосфиновых кислот

Органические *H*-фосфиновые кислоты, $RPH(O)(OH)$, в настоящее время широко исследуются и применяются в качестве перспективных лигандов для металлокомплексных катализаторов, индуцирующих многие типы превращений,^[60-65] предшественник лекарственного средства,^[66-68] реагента для гидрометаллургии,^[69] замедлители горения,^[70] поверхностно-активных вещества^[71-72] и строительные блоки для получения востребованных фосфиновых,^[73-78] – фосфоновых кислот^[79-80] или других важных соединений (Рис. 1).^[81-86] *H*-фосфиновые кислоты являются нетрадиционными строительными блоками, тем не менее у них есть РН-функция по которой можно проводить реакции. Нифантьев нашел способ, в которых *H*-фосфиновые кислоты присоединяются не только к органическим терминальным ацетиленам, но и к самому ацетилену.^[87] В тоже время, *H*-фосфиновые кислоты вступают в такие реакции как присоединение,^[77, 88-90] этерификация, синтез кремниевых, германиевых и сурьмяных аналогов реакцией с элементоорганическими галогенидами^[91], алкилирование^[91-92], аминотилирования^[93-94], клик-реакцию с альдегидами^[95]^[96]. Так Regan A. C. синтезировал фосфинатные аналоги милтефозина и перифозина (противоопухолевые диэфирные фосфаты, см.

⁴ Переменное эл. поле вызывает колебательное движение ионов, а сопротивление среды потоку ионов приводит к тепловыделению. Чем выше концентрация и подвижность ионов, тем интенсивнее нагрев.

схему 5 и рис. 1), которые были устойчивы к гидролизу ферментами, метаболизирующими фосфолипиды (такими как фосфалипаза С и D).^[77, 89]

Схема 5. Синтез фосфинатного аналога Miltefosine

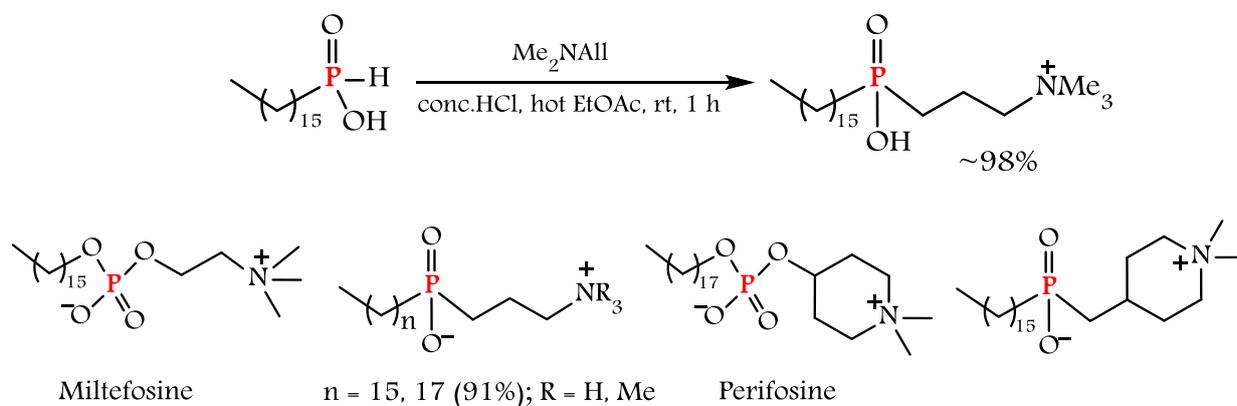
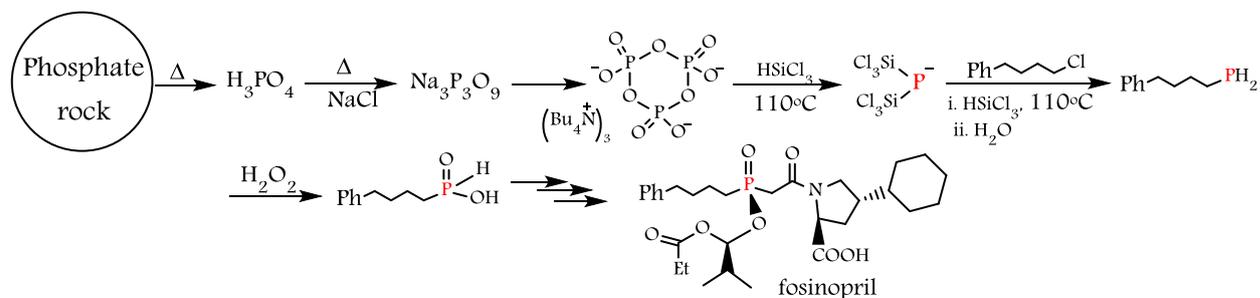


Рис.1. Лекарственные средства Miltefosine и Perifosine, и их фосфинатные аналоги

В 2018 г Симпкинс показал,^[97] что из фосфатной породы можно получать (4-фенилбутил)фосфин, который после окисления H_2O_2 давал (4-фенилбутил)-*H*-фосфиновую кислоту, являющуюся ключевым интермедиатом для синтеза антигипертензионного лекарства фозиноприла.^[98]

Схема 6. Синтез фозиноприла



Все это объясняет возросший интерес к разработке удобных методов синтеза органических *H*-фосфиновых кислот.^[99]

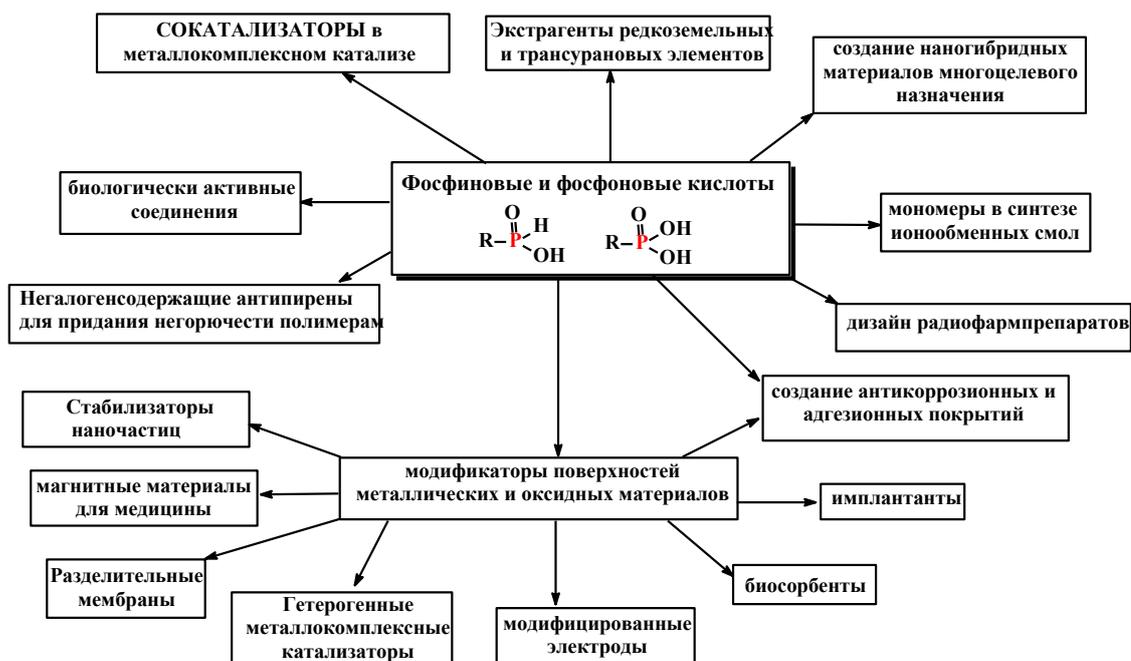
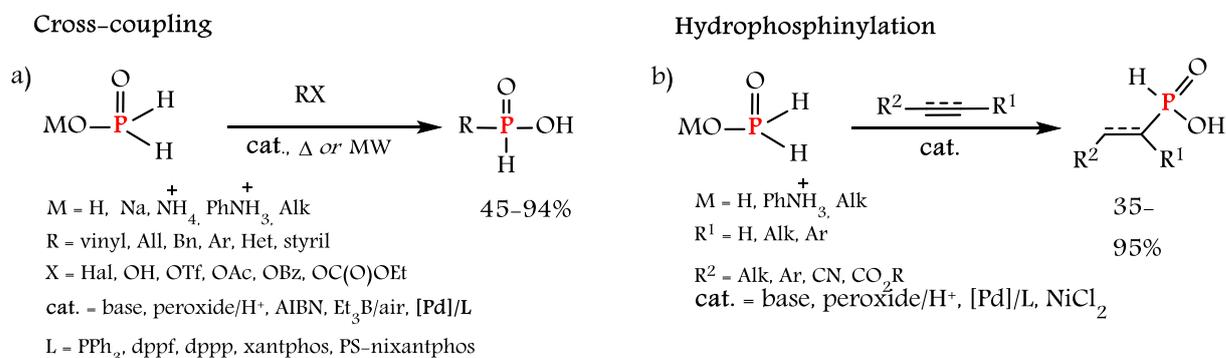


Рис. 2. Области применения H-фосфиновых и фосфоновых кислот

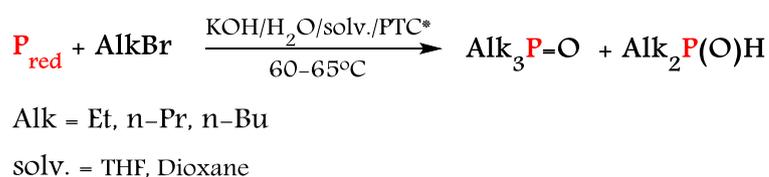
Традиционные способы получения этих соединений основаны на гидролизе вредных, агрессивных и дорогих алкил- или арилдихлорфосфинов^[27, 42, 52, 100-101] или диамидофосфинов,^[102] для обработки которых требуются особые условия и оборудование. В последние годы интенсивно развивались методы синтеза H-фосфиновых кислот, основанные на реакциях гипофосфористой кислоты H_3PO_2 (получаемой из белого фосфора^[42, 100]) или ее производных (солей натрия, аммония, анилина, эфиров) с алкенами,^[69, 90, 103-106] алкинами,^[104] алкилгалогенидами,^[103, 105] трифлатами и даже спиртами.^[107] Обычно эти реакции протекают в присутствии Pd или Ni-катализаторов,^[103-105, 108-109] в условиях микроволновой активации^[76] или в радикальных условиях (Схема 7).^[69, 110-111]

Схема 7. Классические способы получения PH-фосфиновых кислот



Мы нашли⁵ одно-стадийный приемлемый синтез алкил-*H*-фосфиновых кислот путем прямого фосфорилирования алкилбромидов с элементарным фосфором в присутствии сильных оснований.^[112] Ранее в лаборатории Б. А. Трофимова было показано,^[113-114] что алкилбромиды (Alk = C₂-C₆, C₈) реагируют с красным фосфором (P_{red}) в системе 60% водн. КОН/1,4-Диоксан (ТГФ или PhMe) (отношение AlkBr : P_{red} : КОН составляло 1: 1.25: 5) при 60-100°C в присутствии триэтилбензиламмонийхлорида (ТЭБАХ) в качестве межфазного катализатора. Основными продуктами оказались третичные триалкилфосфиноксиды Alk₃P(O) (выход 5-45%),⁶ в то время как выходы соответствующих практически полезных^[115-117] вторичных диалкилфосфиноксидов Alk₂P(O)H находилось в следовых количествах. Образование алкил-*H*-фосфиновых кислот в этих условиях не происходило (схема 8). Лучшим растворителем оказался диоксан, а температурой – 85-95°C (выходы Alk₃PO составили 40-45%).

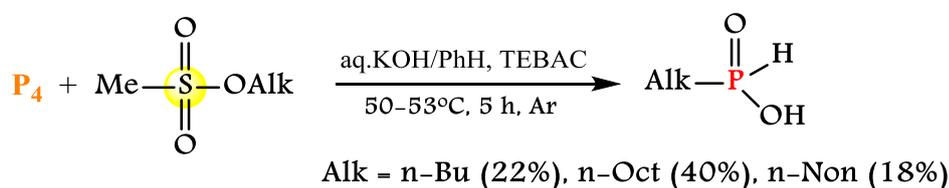
Схема 8. Реакция красного фосфора с алкилбромидами в условиях МФК



Авторы работы^[118] пытались направить реакцию на получение продуктов неполного алкилирования фосфора – вторичных фосфиноксидов, путем увеличения времени введения электрофила до 3 ч. В результате были получены вторичные фосфиноксиды с невысокими выходами 14-17% и триалкилфосфиноксиды (2-7%).

Получение же *H*-фосфиновых кислот было разработано позже на основе белого фосфора и алкилметансульфонатов в лаборатории Б. А. Трофимова:^[119]

Схема 9.

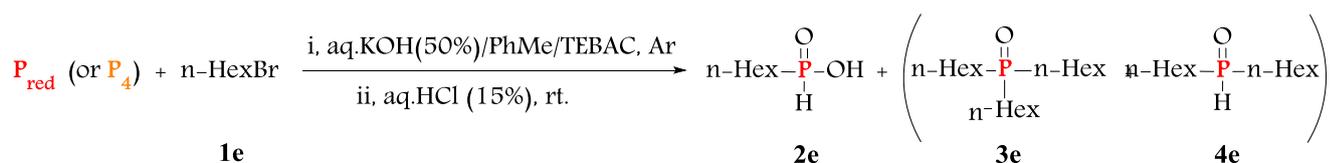


⁵ Совместно с к.х.н. Сутыриной А. О.

⁶ В оригинальных статье и патенте даются выходы 41-99% - рассчитаны на ¼ взятого в реакцию красного фосфора в соответствии с уравнением 4P + KOH + 3H₂O = PH₃ + 3KH₂PO₂, т.е. с учетом окислительно-восстановительного диспропорционирования, тогда как на практике важен препаративный выход, т. е. выход продукта реакции, считая на весь введенный в реакцию фосфор.

После большой серии экспериментов с красным или белым фосфором и *n*-гексилбромидом **1e** мы нашли синтетически приемлемые условия для получения *n*-гексил-*H*-фосфиновой кислоты **2e** с выходом 41–47% с хорошей конверсией бромида **1e** (78–92%).^[112] Для этого необходимо было существенно увеличить эквивалентное соотношение *n*-гексилбромида **1e** : P : КОН (с 1 : 1.25 : 5 до 1 : 3.33 : 8–9) и проводить процесс в толуоле⁷ вместо ТГФ или 1,4-диоксана (таблица 1). Наиболее подходящая температура реакции составляла 60–62°C. Кислота **2e** была выделена из реакционной смеси путем экстракции водного слоя после его подкисления эфиром или дихлорметаном. Продукт, оставшийся после удаления толуола из органического слоя, содержал тригексил- и дигексилфосфиноксиды **3e**, **4e** в соотношении ~ 1 : 2 в общий выход ~ 36% (данные ЯМР ³¹P). Следует отметить, что для направления реакции на образование кислоты **2e** необходимо медленно по каплям добавлять раствор *n*-гексилбромида **1e** в толуоле к системе P/КОН/Н₂O/PhMe/ТЭБАХ.⁸

Таблица 1. Поиск оптимальных условий синтеза гексил-*H*-фосфиновой кислоты.^a



№ оп.	P	T, °C	Конверсия 1e , %	Выход 2e , %	
				на взятый HexBr	с учетом конверсии HexBr
1	P _{red}	50–52	78	18	23
2	P ₄	50–52	78	12	15
3	P _{red}	60–62	92	38	41
4	P ₄	60–62	70	16	23
5 ^b	P ₄	60–62	78	37	47
6	P _{red}	80	89	23	26

a) молярное соотношение 1/P/КОН/Н₂O = 1:3.3:10:29; PhMe (1.67 мл·ммоль⁻¹), ТЭБАХ (17 мол%).

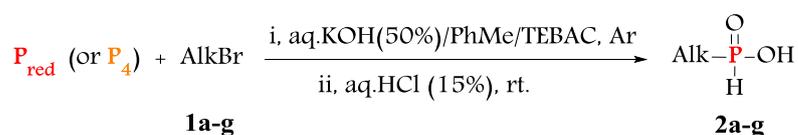
b) молярное соотношение 1/P/КОН/Н₂O = 1:3.3:14:31.

⁷ Растворимость ТЭБАХ в бензоле и толуоле очень мала и составляет ~2.5 ммоль/л.^[54]

⁸ Известно, что ТЭБАХ на 72% разлагается до VnNEt₂ при 60°C под действием 50% аq. NaOH за 20 ч.

Затем различные реакции алкилбромидов **1b-f** были исследованы в реакции с элементарным фосфором в условиях таблицы 1 (оп. 3 для P_{red} и 5 для P₄). Как видно из таблицы 2, *n*-алкил-*H*-фосфиновые кислоты **2a,c,g** были получены с умеренным или хорошим выходом (таблица 2). Исключением были кислоты **2b** и **2d**, которые были получены с выходами 7% и 11% соответственно (таблица 2, оп. 7 и 10), что можно объяснить побочными реакциями гидролиза и/или дегидробромирования исходного *i*-AlkBr **1b,d** под действием водного раствора гидроксида калия. Алкилхлориды и иодиды в выше упомянутых условиях в данную реакцию не вступают.

Таблица 2. Синтез алкил-*H*-фосфиновых кислот из элементарного фосфора и алкилбромидов^a



№ оп.	P	Alk	№ AlkBr	T, °C	Конверсия 1, %	Кислота	Выход 2 , %	
							на взятый AlkBr	с учетом конверсии AlkBr
1	P _{red}	<i>n</i> -Bu	1a	60–62	64	2a	12	18
2	P ₄	<i>n</i> -Bu	1a	60–62	74	2a	19	25
3	P _{red}	<i>i</i> -Bu	1b	60–62	99	2b	7	7
4	P _{red}	<i>n</i> -Am	1c	60–62	67	2c	25	37
5	P ₄	<i>n</i> -Am	1c	60–62	73	2c	32	44
6	P _{red}	<i>i</i> -Am	1d	60–62	98	2d	11	11
7	P _{red}	<i>n</i> -Hex	1e	60–62	92	2e	38	41
8 ^b	P ₄	<i>n</i> -Hex	1e	60–62	78	2e	37	47
9	P _{red}	<i>n</i> -Hpt	1f	60–62	70	2f	10	14
10	P _{red}	<i>n</i> -Oct	1g	60–62	51	2g	15	30
11	P ₄	<i>n</i> -Oct	1g	60–62	69	2g	19	27

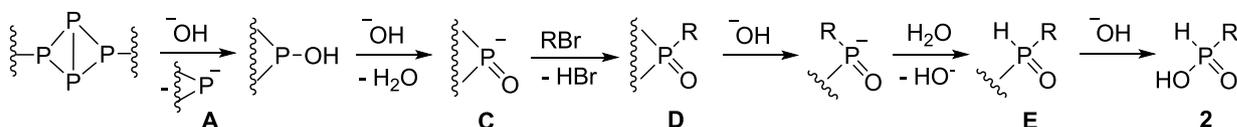
а) мольное соотношение 1/P/KOH/H₂O = 1:3.3:10:29; PhMe (1.67 мл·ммоль⁻¹), ТЭБАХ (5.5 мол%).

б) мольное соотношение 1/P/KOH/H₂O = 1:3.3:14:31.

Как оказалось, низшие *H*-фосфиновые кислоты (C_4 - C_8) растворимы в диэтиловом эфире, тогда как ни ТЭБАХ ни другой катализатор межфазного переноса не растворимы в нем. Это свойство данных кислот позволяет получать их свободными от загрязнений катализатора.

Гидрофосфинилирование алкилбромидов **1** элементарным фосфором в присутствии водного КОН, вероятно, происходит через первоначальное образование полифосфидных (**A**) и полифосфинитных (**C**) анионов в результате разборки молекулы P_{red} или P_4 под действием гидроксидного аниона.^[3] Нуклеофильная реакция полифосфинит-анионов **B** с алкилбромидом и последовательное расщепление оставшихся связей P-P в промежуточных соединениях (**D** и **E**) гидроксид-анионами приводит к фосфиновым кислотам **2** (схема 10).

Схема 10. Предположительный путь образования алкил-*H*-фосфиновых кислот **2**.



Хотя и известно,^[54] что ТЭБАХ разлагается при нагревании с конц. водными щелочами (см. схему 4), тем не менее во время реакции может происходить и обратный процесс, компенсирующий потерю катализатора: присутствующие в реакционной смеси $AlkBr$ будут вновь превращать образующийся Et_3N или $VnNEt_2$ в новые ониевые катионы, которые также являются катализаторами межфазного переноса.

H-Фосфиновые кислоты – это строительные блоки, их легко можно превратить в эфиры, путем обработки диазометаном^[120] или триэтилортоформиатом, или спиртом в определенных условиях.

В тоже время оказалось, что на выход *H*-фосфиновых кислот влияние природа катализатора. Так использование катализатора неионогенного типа, например, ПЭГ может увеличивать эффективность фосфинилирования алкилбромидов. Благодаря очень плохой растворимости ПЭГ-1000 в Et_2O , можно с легкостью отделять *H*-фосфиновые кислоты (хорошо растворимы в Et_2O) от катализатора.

Таким образом, был разработан одностадийный удобный синтез алкил-*H*-фосфиновых кислот из алкилбромидов и элементарного фосфора (красного или белого) в условиях межфазного катализа (водный раствор $KOH/PhMe/VnEt_3NCl$). Реакция легко реализуется при 60 - $62^\circ C$ с использованием эквивалентного соотношения $AlkBr : P : KOH = 1 : 3.33 : 10-14$), что дает целевую *H*-фосфиновую кислоту с хорошим выходом.^[112]

1.1.1.1.2. Синтез алкилфосфоновых кислот

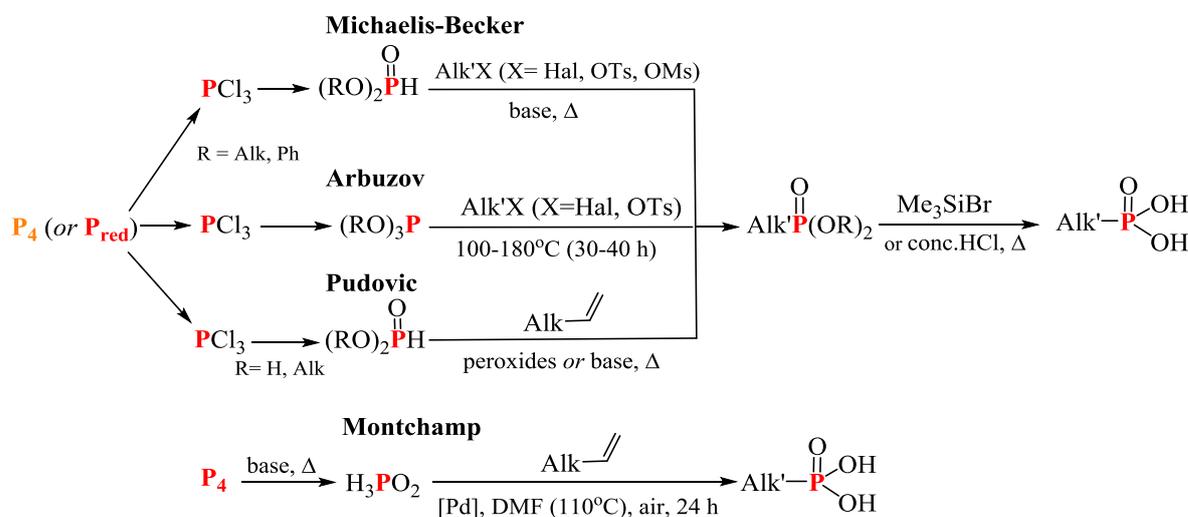
Органические алкилфосфоновые кислоты, $\text{AlkP}(\text{O})(\text{OH})_2$, один из самых востребованных классов фосфорорганических соединений, которые находят применение в биологии,^[121] медицине,^[122] (см. раздел 4.1.). Алкилфосфоновые кислоты (в частности длиноцепочечные) находят широкое применение в технике для модификации разнообразных поверхностей (металлы, оксиды металлов), в частности для защиты металлов от коррозии,^[123-127] для нанофильтрационных мембран,^[128-129] для медицинских сплавов,^[130] для контроля приповерхностной среды гетерогенных катализаторов^[131-132] и электродов (для литий-ионных аккумуляторов и др.),^[133-136] в качестве сухой смазки ферритной нержавеющей стали для снижения коэффициента трения,^[137] для структурирования металлических решеток солнечных элементов,^[138] для синтеза топливных элементов с протонообменной мембраной,^[139] в качестве поверхностно-активного вещества.^[140] Используются для создания наночастиц (Nps)^[141-142] или для модификации поверхности различных наноматериалов (Nps,^[143-145] нанокристаллов,^[146-147] нанотрубок,^[135, 148] нанослоев, нановолокон, наностержней,^[149-150] тетрапод,^[150] нанопластинки,^[151-152] нанофлаконы^[153] и т. д.), которые используются для защиты металлов,^[154] очистки воды,^[143] в оптоэлектронике,^[151, 155] высокотехнологичные технологии,^[147-148, 156-157] медицинские применения и катализ.^[145] А также алкилфосфоновые кислоты, используемые в качестве стабилизирующих лигандов для коллоидных квантовых точек,^[158] которые могут быть использованы для биологических сенсоров,^[122, 159] строительные блоки,^[160-161] в качестве экстрагентов коллоидных частиц^[162] и наноматериалы^[149, 153] без агломерации.

Алкилфосфоновые кислоты также используются для разработки излучателей видимого и ближнего инфракрасного диапазонов,^[163] координационных полимеров,^[164] для огнестойких термопластичных или терморезистивных полимеров,^[165-166] и т.д. Кроме того они являются строительными блоками и исходными для создания новых ФОС.^[167]

Все это объясняет повышенный интерес исследователей к разработке удобных методов синтеза алкилфосфоновых кислот. Традиционно для получения алкилфосфоновых кислот традиционно реализуются реакции Михаэлиса-Беккера,^[147, 157] Арбузова,^[80, 168-169] или Пудовика,^[170-172] где реакционная способность алкилгалогенидов заметно снижается с увеличением алкильного радикала (Схема 7). Во всех этих случаях требуется реакция снятия защиты (деалкилирование эфирной группы), для чего применяется несколько способов: гидролиз полученных фосфонатов кипячением в концентрированных растворах галогеноводородных кислот, каталитический гидрогенолиз, использование Me_3SiBr (реже Me_3SiCl) или борных реагентов ($\# \text{BBr}_3$). Также эти кислоты можно получать на основе

POCl_3 ^[173] или гидролизом алкилхлорфосфинов (R_2PCl_2 , R_2PCl , $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$)^[80, 174] или амидов,^[80, 175] которые требуют особых условий, оборудования, сопровождаются образованием большого количества вредных хлорсодержащих отходов (Схема 11). Более современные методы синтеза фосфоновых кислот базируются на основе реакций фосфористой кислоты, H_3PO_3 (синтезируют из PCl_3 ^[176]) или гипохлоритной кислоты (H_3PO_2) и ее производных^[80] с алкенами или алкилгалогенидами, протекающими, как правило, с использованием дорогих металлокомплексных катализаторов^[168] (Схема 11).

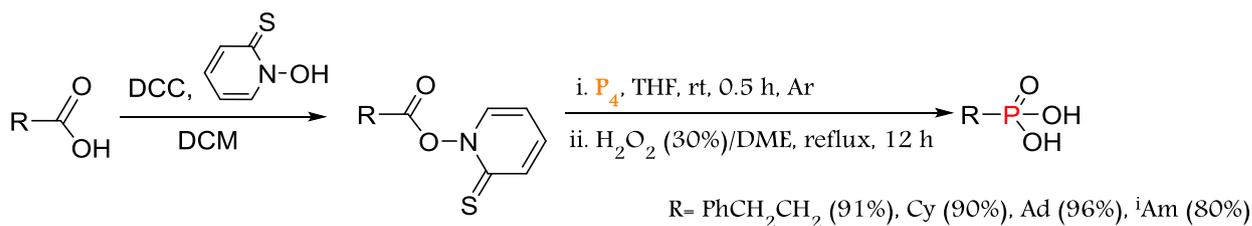
Схема 11. Многостадийные традиционные и современные пути синтеза алкилфосфоновых кислот



Между тем, основной тенденцией современного органического синтеза является постепенный отход от многореакторных процедур, использующих экологически опасные реагенты и дорогие металлоорганические катализаторы, и постепенный приход к парадигме PASE (экономия реакторов, атомов и стадий реакции).^[177-180] Использование элементарного фосфора в качестве альтернативного фосфорилирующего реагента является перспективным для этой цели. Этот подход является наиболее экономически привлекательным, поскольку он исключает промежуточные стадии синтеза (например, галогенирование элементарного фосфора) и использует наиболее эффективные схемы превращений в целевые продукты.^[7, 20, 181-186]

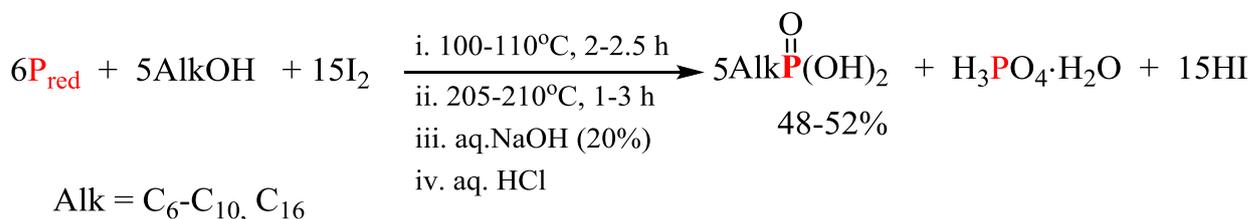
Существует совсем немного публикаций о получении фосфоновых кислот из элементарного фосфора. Так в 1993 г американцы нашли,^[187-188] что реакция P_4 с *O*-ацил производными *N*-гидрокси-2-тиопиридона (как под действием света, так и без него) с последующим окислением H_2O_2 приводит к фосфоновым кислотам.

Схема 12. Синтез фосфоновых кислот из карбоновых кислот и белого фосфора



Кирсанов и Фещенко нашли, что алкилирование красного фосфора высшими спиртами в присутствии избытка дорогого йода при высоких температурах может приводить к соединениям, гидролизующихся до алкилфосфоновых кислот (выход 48–52%)^[189].

Схема 13. Синтез алкилфосфоновых кислот из спиртов и элементарных фосфора и йода

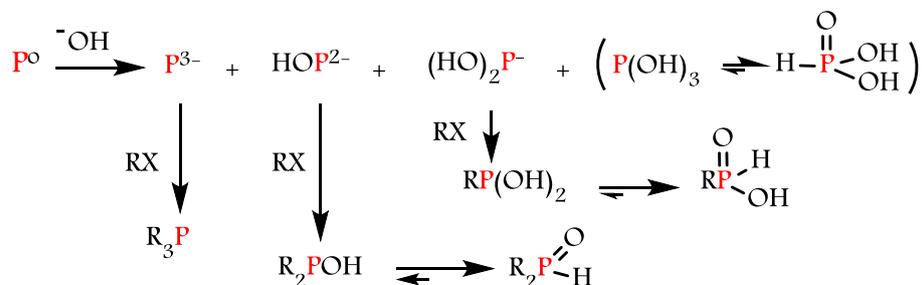
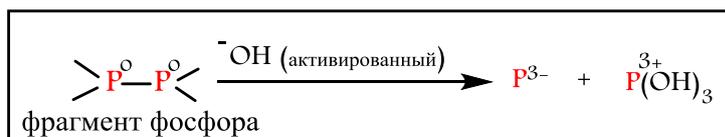


Несмотря на то, что некоторое время назад были найдены условия синтеза алкил-*H*-фосфиновых кислот из алкилбромидов в одну стадию, с практической точки зрения наибольшее практическое значение имеют алкилфосфоновые кислоты. С целью разработки нового удобного подхода к синтезу алкилфосфоновых кислот мы направленно изучили реакцию прямого фосфонирования алкилбромидов **1** красным фосфором в присутствии сильных оснований, генерируемых в условиях межфазного катализа: KOH/H₂O/толуол/PTC*. В качестве катализаторов межфазного переноса мы использовали Bu₃N, ТБАБ (Bu₄N⁺Br⁻), ТЭБАХ ([Et₃N⁺Bn]Cl⁻), катамин АБ ([Me₂N⁺Alk(Bn)]Cl⁻), СТАВ ([Me₃N⁺Cet]Br⁻), PyC₁₂H₂₅Br, [Ph₄P⁺]Br⁻, ДБ18К6 (добензо-18-краун-6) и ПЭГ₁₀₀₀⁹ (см. табл. 3). На основе этой реакции разработан новый общий метод синтеза алкилфосфоновых кислот, обеспечивающий кратчайший, а значит более дешевый способ их получения.

Ключевым этапом этих синтезов является авто-окислительно-восстановительная реакция элементарного фосфора под действием активированного (сверхосновного) гидроксид-аниона:

⁹ Неиониевые катализаторы обладают существенным преимуществом – высокой стабильностью в условиях щелочного дигидрохлорирования. Известно, что бензилзамещенные четвертичные аммониевые соли в щелочной среде при повышенных температурах подвергаются различным превращениям (см. схему 4 на стр. 22).

Схема 14. Окислительно-восстановительная (авторедокс) реакция элементарного фосфора под действием супероснования



Формально этот автоматический окислительно-восстановительный процесс представляет собой восстановление одного атома P° другим атомом фосфора, который соответственно окисляется до P^{3+} .

Обычно сверхосновные гидроксид-ионы образуются в системах, состоящих из гидроксидов щелочных металлов (чаще всего KOH) и сильно полярных негидроксильных растворителей (лигандов), таких как ДМСО, NMP, ГМФТА, ДМФА и т. п., способных образовывать комплексы с катионами щелочных металлов, высвобождая OH^- анионы. Подобная активация гидроксидов щелочных металлов имеет место в условиях фазового перехода, когда плохо сольватированные ионы OH^- переносятся объемными катионами аммония из водной в органическую фазу. Во всех этих случаях значения рКа этих систем лежат в пределах 20–30 логарифмических единиц, что соответствует уровню суперосновности^[190].

Во время указанного выше интегрированного окислительно-восстановительного процесса (Схема 14), наряду с двумя окончательно восстановленными и окисленными фосфорсодержащими частицами (P^{3-} , $\text{P}(\text{OH})_3$), образуются также другие анионы с атомами фосфора в более низком восстановленном состоянии, такие как P^{2-}OH , $\text{P}^{1-}(\text{OH})_2$. Эти промежуточные анионы могут быть перехвачены соответствующим электрофилом (органические галогениды, ацетилены, алкены) для получения (в зависимости от условий реакции и природы электрофила) третичных фосфинов, вторичных и третичных фосфиноксидов и фосфиновых кислот.

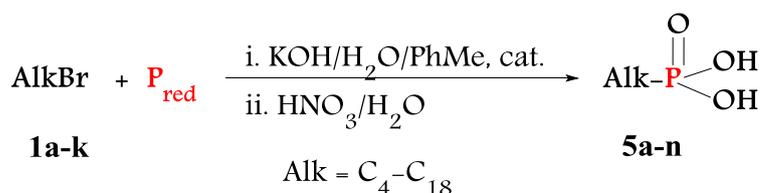
Однако пока что менее доступным классом фосфорорганических соединений из тех, что получены с помощью вышеупомянутого подхода на основе элементарного фосфора, остаются алкил-*H*-фосфиновые кислоты (выходы 7–38%), в то время как длинноцепочечные *n*-алкилфосфоновые кислоты, которые намного более ценные с практической точки зрения.

вообще не синтезированы этим методом. Синтез алкил-*H*-фосфиновых кислот осуществлялся фосфинилированием алкилбромидов (C₄-C₈) в условиях фазового переноса в системе элементный фосфор (как красный, так и белый)/50% водн. КОН/толуол/ТЭБАХ. Это показывает, что общий межфазный катализ не является достаточно эффективным и селективным, чтобы преодолеть эту синтетическую проблему. Поэтому мы обратили наше внимание на мицеллярный катализ, который сейчас набирает силу в различных областях органической химии. Среди часто используемых мицеллярных катализаторов находится цетилтриметиламмония бромид (СТАВ, [Me₃NC₁₆H₃₃]Br)¹⁰, который в двухфазной системе одновременно может играть роль катализатора межфазного переноса. Вот почему в этой работе мы использовали СТАВ в качестве катализатора мицеллярного/межфазного переноса для облегчения реакции между красным фосфором и алкилбромидами в многофазной системе, состоящей из насыщенного (~ 50%) водн. раствора КОН, красного фосфора и толуола.

Действительно, этот гибридный «мицеллярный/межфазный/сверхосновный» катализ в сочетании с нейтрализацией/окислением промежуточных фосфинатов калия *in situ* позволил нам разработать селективный и эффективный синтез алкилфосфоновых кислот.

Синтез алкилфосфоновых кислот прямым фосфонированием алкилбромидов **1a-k** красным фосфором (схема 15) изучался, как упомянуто выше, в многофазных системах, содержащих насыщенные 50% водн. КОН и толуол (две жидкие фазы), порошкообразный красный фосфор (P_{red}) и мицеллярные агрегаты (твердые фазы) и катализатор межфазного переноса (в основном соли четвертичного аммония, а также краун-эфир). В зависимости от природы катализатора фосфонирование протекает либо при гибридном фазовом переносе/сверхосновном катализе, либо при мицеллярном/фазовом переносе/сверхосновном катализе. Наконец, реакционная смесь была нейтрализована и одновременно окислена водным HNO₃ для высвобождения целевых алкилфосфоновых кислот **5a-k**.

Схема 15. Фосфонирование алкилбромидов красным фосфором в многофазных системах при гибридном (мицеллярный/межфазный/суперосновный) катализе.



Чтобы найти оптимальные условия реакции, мы выбрали фосфонирование *n*-октилбромида в качестве эталонной реакции. Основная цель этого эксперимента состояла в том,

¹⁰ СТАВ эффективен до температуры его разложения = 150°C.

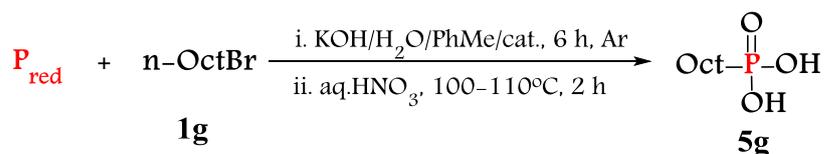
чтобы проверить различные катализаторы на их активность по сравнению со СТАВ. Другими переменными параметрами реакции были следующие: соотношение эквивалентов *n*-OctBr : P : КОН, концентрация катализатора, продолжительность реакции, температура и время подачи *n*-октилбромида. Постоянными параметрами реакции являлись загрузка фосфора (0.1 г-атом, 3.1 г), *n*-OctBr (5.8 г) и КОН·0.5Н₂О (20 г), а также объемы Н₂О и толуола (13 и 60 мл соответственно). Выборочные репрезентативные результаты этих экспериментов собраны в [таблице 3](#). Поскольку предварительные эксперименты показали, что выход *n*-октилфосфоновой кислоты и конверсия *n*-OctBr наиболее сильно зависят от природы катализатора, температуры и времени подачи *n*-OctBr, именно на этих параметрах реакции основное внимание было уделено в таблице, тогда как другие условия реакции помещены в сноски.

Как видно из [таблицы 3](#), наиболее активным катализатором исследованного фосфонирования оказался СТАВ, т. е. типичный мицеллообразующий агент, обеспечивающий наивысший выход (91%) *n*-октилфосфоновой кислоты при использовании катализатора в концентрации 10 мол.% ([оп. 1](#)). Однако в этом случае выделение целевого продукта осложнялось чрезмерным пенообразованием, а также плохим и трудоемким разделением слоев из-за превосходных поверхностно-активных свойств СТАВ. Следовательно, здесь и в дальнейших экспериментах мы предпочли остановиться на 5 мол.% СТАВ, что обеспечило 70%-ный выход фосфоновой кислоты **5g** и удобную обработку реакционной смеси.

Примечательно, что выход фосфоновой кислоты **5g** зависел от времени подачи AlkBr ([см. оп. 2, 4 и 7, 8, таблица 3](#)), будучи ниже, когда *n*-OctBr добавлялся быстрее (40 минут вместо 2 часов и 1 час вместо 2–4 ч). Оптимальное время подачи составило 2 часа. Отсюда следует, что перенос полифосфинит-анионов из водной в органическую фазу должен происходить примерно с такой же скоростью, как скорость подачи *n*-OctBr. Если последнее происходит быстрее, то начинают проявляться побочные реакции с *n*-OctBr.

Действительно, контрольный эксперимент без P_{red} (другие параметры реакции такие же, как в [оп. 2, таблица 3](#)) показал, что органическая фаза содержала *n*-OctOH в соотношении 1 : 1 с *n*-OctBr. Другой характерной особенностью фосфонирования является то, что комбинация СТАВ с типичным катализатором межфазового переноса (ТЭБАХ или трибутиламин, который может *in situ* образовывать соответствующую четвертичную аммониевую соль с *n*-OctBr) приводит к заметному падению выхода фосфоновой кислоты **2g** ([см. оп. 2 и 10, 3](#)) вместо ожидаемого синергизма.

Таблица 3. Поиск оптимальных условий синтеза *n*-октилфосфоновой кислоты из красного фосфора и *n*-бромоктана^a



№ оп.	Катализатор, мол%	<i>T</i> , °C	<i>t</i> _{введения 1g} , ч	Конверсия 1g, %	Выход 5g, % ^b	
1	СТАВ ^b	85-90	2	100	91	
2	СТАВ	85-90	2	99	70	
3	СТАВ/ <i>Vi</i> ₃ N ^r	85-90	2	98	65	
4	СТАВ	85-90	2/3	95	59	
5	СТАВ	90-95	2	100	56	
6 ^d	СТАВ	85-90	2	80	55	
7	СТАВ	60-65	2	98	50	
8	СТАВ	60-65	1	78	39	
9	СТАВ ^e	85-90	2	74	36	
10	СТАВ/ТЭБАХ ^ж	60-65	2	72	29	
11 ^з	СТАВ	90-95	2	97	27	
12 ^и	СТАВ	90-95	1	98	17	
13	ДБ18К6	60-65	2	-	53 ^к	
14	ДБ18К6	85-90	2	98	55 ^к	
15	ТБАБ	60-65	2	90	41	
16	ТБАБ	60-65	2/3	32	22	
17	ТЭБАХ	60-65	2	59	33	
18	ТЭБАХ	60-65	2/3	51	14	
19	Катамин АБ	60-65	2	30	13	
20	[Ph ₄ P]Br	60-65	2	-	10	
21	[PyC ₁₂ H ₂₅]Br	60-65	2	8	4	
22	<i>Vi</i> ₃ N	60-65	2/3	29	2	
23	СТАВ	60-65	3	99	51	

- а) **Реагенты и условия:** i) мольное соотношение реагентов $1g/P_{red}/KOH/H_2O \approx 1: 3.3: 10:29$; кат. 5 мол%, PhMe (60 мл), 6 ч, Ar;
 ii) Водный слой реакционной смеси обрабатывался 35-40 мл HNO_3 (60-65%) при кипячении в течение 2 ч.
 б) выделенный выход (посчитан на взятый **1g**).
 в) Использовалось 10 мол% катализатора.
 г) Дополнительно использовано 2,5 мол% $n-Bu_3N$.
 д) Общая продолжительность реакции составила 4 ч.
 е) Использовалось 2 мол% катализатора.
 ж) Дополнительно использовано 6 мол% ТЭБАХ.
 з) Реакция выполнена с 0.4 моль (26 г) $KOH \cdot 0.5H_2O$, т.е. мольное соотношение $1g/P_{red}/KOH/H_2O = 1:3.3:13.3:29$, Ar.
 и) Реакция выполнена с 0.4 моль (26 г) $KOH \cdot 0.5H_2O$ в открытом сосуде (в атмосфере воздуха).
 к) Кислота загрязнена катализатором. выход рассчитанный по данным ЯМР 1H .

Вероятно, это связано с конкурентной доставкой гидроксид-анионов в органическую фазу через механизм нормального фазового переноса, что приводит к дополнительному побочному превращению $n-OctBr$ в $n-OctOH$ и диоктиловый эфир. Что касается других катализаторов межфазного переноса, которые были испытаны для этого фосфонирования, они оказались хуже, чем СТАВ, и их можно расположить в соответствии с их активностью следующим образом: ДБ18К6 > ТБАБ > ТЭБАХ > Катамин АБ > $[Ph_4P^+]Br^-$ > $[Py^+C_{12}H_{25}]Br^-$ > Bu_3N (таблица 3). Наблюдаемая более высокая активность ДБ18К6, вероятно, связана с более сильным комплексообразованием катионов K^+ полостью краун-эфира, что делает сопутствующие анионы, как полифосфитные, так и гидроксидные анионы, более свободными и, следовательно, более химически активными. Между тем, практически этот катализатор оказался менее удобным из-за трудоемкого отделения от целевого продукта.

Как следует из таблицы 3, реакцию следует проводить при 85–90°C и мольном соотношении реагентов: $n-OctBr : P : KOH : H_2O$ как $\sim 1 : 3.3 : 10 : 30$. Стоит отметить, что если вместо толуола использовались керосин или 1,4-диоксан (другие условия указаны в оп. 2 таблицы 3), выход фосфоновой кислоты **2g** снижался до 46 и 57% соответственно, что указывает на то, что в данном случае предпочтительной органической фазой является толуол.

Затем, чтобы проверить общность рассматриваемого фосфонирования, мы распространили разработанные выше оптимальные условия для синтеза фосфоновой кислоты **2g** (таблица 3, оп. 2) на другие алкилбромиды, сосредоточив внимание на длинноцепочечных алкильных заместителях, которые могут дать особенно востребованные алкилфосфоновые кислоты с большими гидрофобными группами. Результаты экспериментов, приведенные в таблице 4, показывают, что реакция выдерживает субстраты с длинными алкильными заместителями до C_{18} , хотя выход целевого соединения после достижения максимума в области C_8-C_9 (70–71%) постепенно падает до 20% (для $C_{18}H_{37}Br$).

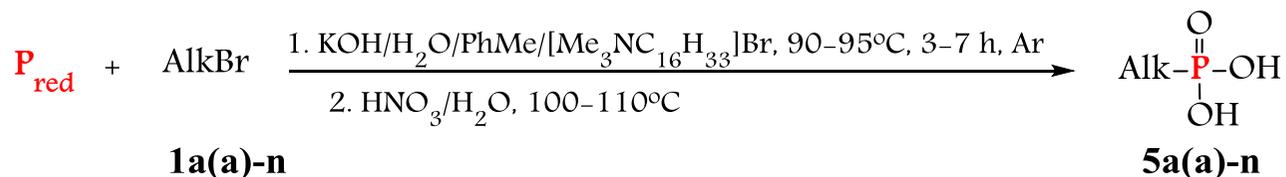
Фосфонирование $n-PrBr$ резко падает (выход 5%) в виду низкой температуры кипения электрофила (71°C), несмотря на использование обратного холодильника. Тогда как низкие выходы для $i-AmBr$ и $i-OctBr$ связано со стерическими препятствиями, в основном наблюдается гидролиз или дегидрогалогенирование. Исходя из данных представленных в таблице 3 и 4

можно сделать вывод, что самыми оптимальными условиями для проведения реакции являются: прикапывание алкилбромида ~ 2–3 ч, длительность реакции 6 ч, температура может варьироваться от 85–90°C (для C₃–C₁₀) до 90–95°C для (C₁₂–C₁₆). Более высокое повышение температуры или снижение критично в каждом конкретном случае, что связано с возможными побочными процессами гидролиза, дегидрогалогенирования, эфиروобразования, или в лучшем случае направление реакции на образование вторичных и третичных фосфиноксидов.

Основная причина снижения этого выхода заключается, главным образом, в трудностях выделения целевых продуктов (чрезмерное пенообразование, плохое расслоение и т. п.), которые постепенно нарастают при удлинении алкильной цепи заместителей. Однако здесь не следует сбрасывать со счетов стерические эффекты заместителей, поскольку в случае более длинноцепочечных заместителей увеличиваются пространственные требования для проникновения алкилбромидов в мицеллярный нанореактор.

То, что стерические факторы действительно имеют значение в этой реакции, следует из незначительных выходов (3%) соответствующих фосфоновых кислот (**5d,h**), полученных при использовании *изо*-амил (**1d**) и *изо*-октил (**1h**) бромидов. Очевидно, разветвленные объемные заместители препятствуют включению изоалкилбромидов **1d,h** в сферу мицелл, и эти электрофилы вступают в побочные реакции с гидроксид-анионами (нуклеофильное замещение или отщепление HBr) с образованием соответствующих спиртов, простых эфиров и/или алкенов. Об этом свидетельствует полное превращение этих алкилбромидов.

Примечательно, что во всех случаях конверсия алкилбромидов заметно превышает выходы алкилфосфоновых кислот (таблицы 3 и 4), что является результатом как побочных реакций алкилбромидов с гидроксид-ионами, так и их участия в двойном или тройном алкилировании полифосфинит-анионов с получением незначительных количеств соответствующих диалкил- или триалкилфосфиноксидов. Последние процессы ранее использовались для синтеза ди- и триалкилфосфиноксидов из красного фосфора в водном КОН в условиях фазового перехода.^[113, 118, 191]

Таблица 4. Синтез алкилфосфоновых кислот^a

№ оп.	Alk	T, °C	$t_{\text{введения}} \text{ AlkBr, ч}$	$t_{\text{реакции, ч}}$	Конверсия AlkBr, %	Конверсия P_{red} , %	Кислота	Выход 5, %	
								на взятый AlkBr	с учетом конверсии 1
1	n-Pr (1aa)	85	2.5	6	-	75	5aa	17	-
2	n-Bu (1a)	80	2	6	80	45	5a	34	55
3		85	3	6	75	46		44	
2		85	1.5	6	84	70		40	47
4	n-Am (1c)	80	3	6	93	39	5c	27	
5		85	3,5	6	91	83		58	60
6		85-90	2	6	99	44		25	-
7	i-Am (1d)	95-100	2	5	100	99	5d	3	3
8	n-Hex (1e)	82-85	2	4	66	41	5e	14	21
9		85	3	6	99	78		61	61
10		85-90	2	6	99	79		46	46
11		95-100	2	3	88	100		30	43
12	n-Hpt (1f)	85-90	2	6	99	85	5f	66	66
13 ^б		85-90	2	6	99	65		57	-
14		95-100	2	4	94	100		39	42

15 ^B		98-100	2	3	-	-		4	9
16	<i>i</i> -Oct (1h)	85-90	2		100	-	5h	3	-
17	<i>n</i> -Non (1i)	85-90		6	99		5i	71	71
18		90-95	-	4	97	96		57	59
19	<i>n</i> -Dec (1j)	90-95	2	4	82	95	5j	47	58
20		85-90	2	6	99	60		65	
21	<i>n</i> -Dodec (1k)						5k		
22		80-85	4	6	78			49	67
23		90-95	2	6	76	58		61	80
24 ^Г		90-95	2	4	-	-		44	
25	<i>n</i> -Tetradec(1l)	85-90	2	6	59	37		50	83
26		90-95	2	7	78	67	5l	46	47
	<i>n</i> -Cetyl (1m)	85	3	6	53	99		5	10
27		90-95	2	6	87	41	5m	40	46
28 ^Д	<i>n</i> -Stearyl (1n)	70	2	6	99	28	5n	20	20
		95-100	2	6	100			0	

а) **Реагенты и условия:** P_{red} (100 мг-атом), AlkBг **1e-n** (30 ммоль), KOH·0.5H₂O (307 ммоль), H₂O (13 мл), [Me₃N⁺Cet]Br, (5 мол.%), PhMe (60 мл), 90-95°C, Ar.

б) реакция проведена в 1,4-диоксане

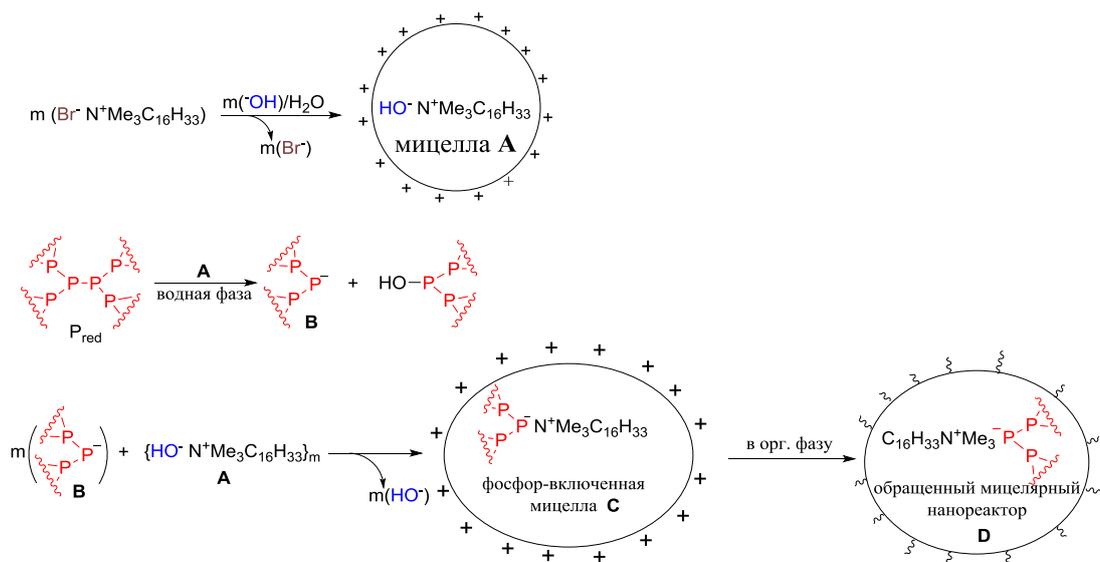
в) мольное соотношение **1f**: P: KOH: H₂O ≈ 1: 4.8: 10: 30.

г) 10 мол.% СТАВ было использовано

д) мольное соотношение: **1n**: P: KOH: H₂O как 6.67: 1: 30.7: 111, 70°C.

Механизм этого гибридного мицеллярно-межфазно каталитического фосфонилирования можно объяснить следующим образом. В насыщенном водном растворе КОН молекулы СТАВ должны образовывать наноразмерные (40–100 нм) сферические мицеллы с гидроксид-анионом, расположенным вне мицеллярной оболочки **A** (схема 16). Эти гидроксид-анионы дополнительно активируются («сверхосновные») из-за более слабого контакта с объемным гидрофобным катионом аммония. Под действием таких активированных («сверхосновных») гидроксид-анионов трехмерные полимерные молекулы красного фосфора¹¹ подвергаются разборке через разрыв связи P-P с образованием более коротких полифосфидных частиц, и с фосфорными анионными центрами **B** (сверхнуклеофильными из-за α -эффекта¹² соседних атомов фосфора) и нейтральными типа полифосфинита. В этом случае процесс разрыва связи P-P должен быть намного проще, чем с обычным насыщенным водн. КОН, в котором анионы OH^- более тесно связаны с катионами K^+ и сильно сольватированы молекулами воды.

Схема 16. Разрыв связи P-P и сборка мицеллярного нанореактора в системе $\text{P}_{\text{red}}/\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{СТАВ}/\text{PhMe}$



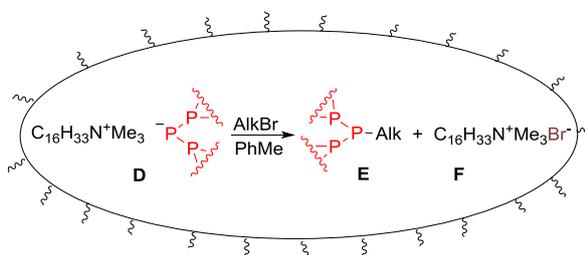
Следовательно, мицеллярный катализ становится важным уже на стадии расщепления элементарного фосфора на реакционноспособный анионный промежуточный продукт **B**. Последний заменяет гидроксид-анионы во внешней оболочке мицелл **A** с образованием полифосфидсодержащих мицелл **C**, которые переходят в органическую фазу (процесс фазового переноса), тем самым сольбилизируют полифосфидные анионные частицы с одновременным

¹¹ Известно, что когда в раствор ПАВ вводят измельченное твердое вещество ($\# \text{P}_{\text{red}}$) то молекулы ПАВ из раствора будут адсорбироваться на их поверхности, пока не образуется насыщенный адсорбированный слой. Для растворов ПАВ характерно явление сольubilизации – растворение в водн. растворе нерастворимого в воде вещества.

¹² Альфа-эффект относится к повышенной нуклеофильности атома из-за присутствия соседнего (альфа) атома с неподеленной парой электронов, что выражается в более низком ионизационном потенциале и высокой поляризуемости первого.

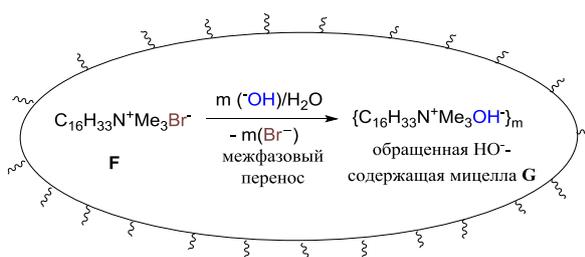
обращением в обратные мицеллы **D**. В этих обратных мицеллах полифосфид-анионы находятся внутри мицеллярной оболочки, и их длинные гидрофобные хвосты ориентируются в органическую фазу за счет гидрофобного взаимодействия. Основной процесс фосфонирования (схема 17) происходит внутри такого обратного мицеллярного нанореактора, когда электрофилы (AlkBr) внедряются в оболочку мицелл (процесс является обычным для мицеллярного катализа),^[192-201] чтобы участвовать в реакции нуклеофильного замещения фосфор-центрированными анионами, давая моноалкилированные полифосфидные частицы **E** и восстановление молекул СТАВ в виде обратных мицелл **F**.

Схема 17. Фосфонирование алкилбромидов Р-центрированными нуклеофилами внутри обратных мицеллярных нанореакторов **D** (для простоты показаны реакции между изолированными молекулами)



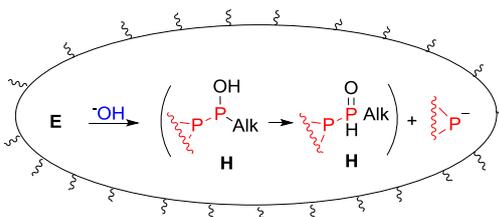
Промежуточные мицеллы **F** обменивают свои бромид-анионы на гидроксид-анионы из водной фазы (процесс фазового переноса), тем самым образуя новые мицеллы **G** (схема 18) с внутренними реакционноспособными (из-за растворения) «сверхосновными» гидроксид-анионами.

Схема 18. Межфазовое превращение СТАВ в мицеллы **G**, содержащие гидроксид.



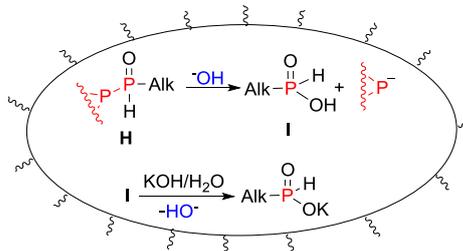
Мицеллы **G** дополнительно участвуют в гидроксировании полифосфида **E**. Этот процесс, протекающий внутри мицелл **G**, включает разрыв связи P-P в промежуточном соединении **E** с образованием моноалкилированного полифосфида **H** фосфинитного типа (схема 19). Селективность разрыва связи P-P (атака гидроксид-аниона на алкилированный P-атом), очевидно, связана с отталкиванием между атакующим гидроксид-анионом и заимствованными парами электронов соседних двух атомов фосфора, что исключает альтернативную атаку соседнего атома фосфора.

Схема 19. Гидроксилирование моноалкилированных полифосфидов **E** внутри мицеллы **G** (показано как реакции свободных мицелл).



Окончательное окислительно-восстановительное расщепление связи P-P в промежуточном продукте **H** дает фосфиновую кислоту **I**, которая, будучи «гидрофильной», покидает органическую фазу с образованием соли калия в водной фазе. Региоселективность разрыва связи P-P в этом случае обусловлена положительным зарядом четырехкоординированного атома фосфора, который определяет нуклеофильную атаку этого атома гидроксид-анионом. Фосфорцентрированные анионы, образующиеся в результате гидроксилирования моноалкилированных промежуточных продуктов **H**, далее аналогичным образом превращаются в алкилфосфиновые кислоты **I** (схема 20).

Схема 20. Образование алкил-Н-фосфиновых кислот внутри мицеллы **G**

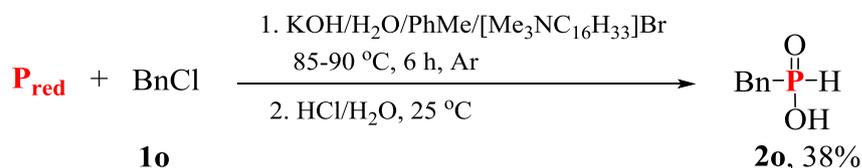


Поскольку в органической фазе одновременно присутствуют P-центрированные и гидроксид-анионы, последние также могут реагировать с алкилбромидами с образованием соответствующих спиртов, алкенов и продуктов их превращения. Следовательно, важно контролировать надлежащий баланс между концентрациями этих анионов, чтобы P-центрированные анионы всегда были в избытке по сравнению с гидроксид-анионами. Этот вывод согласуется с экспериментами, показывающими, что постепенная подача алкилбромидов приводит к лучшим выходам целевых продуктов, чем в случае быстрого смешения реагентов (таблица 3, сравните оп. 2, 4). Это также соответствует предположению, что лимитирующей стадией всего интегрированного процесса является разрыв связи P-P как в водной, так и в органической фазах. Наконец, целевые алкилфосфиновые кислоты **5** извлекаются из водной фазы в результате объединенных реакций нейтрализации/окисления с водн. азотной кислотой (60–65%, таблица 4).

Следует подчеркнуть, что все синтезы алкилфосфоновых кислот **5a-m** проводились в масштабе нескольких граммов, т. е. развитое фосфонилирование легко масштабируется, что является несомненным преимуществом этого метода. Также важно, чтобы водная фаза, оставшаяся после нейтрализации и окисления азотной кислотой, содержала фосфаты и нитраты калия, которые можно использовать в качестве отличных удобрений в сельском хозяйстве.

В эту реакцию также хорошо вступает бензилхлорид (**1o**) (85–90°C, 2 ч прикапывания, СТАВ – 5 мол%, PhMe) давая бензил-*H*-фосфиновую кислоту **2o** с выходом 38% (в случае HCl) или фосфоновую кислоту **5o** с низким выходом 5.5% (в случае HNO₃)¹³. Попытки окислить **2o** конц. H₂O₂ в EtOH (70°C) не привели к успеху, тогда как в системе H₂O₂/HNO₃ реакция протекает быстрее (2–3 ч, 70°C), но с потерей кислоты и образованием полимерных продуктов.

Схема 21.



В литературе известны несколько способов получения бензилфосфиновой и фосфоновой кислот, которые основаны на палладий-катализируемой реакции Михаэлиса-Беккера.^[202]

Мы разработали одnoreакторное прямое фосфонилирование алкилбромидов (в основном с длинноцепочечными заместителями до C₁₈) красным фосфором в многофазной системе P_{red}/KOH/H₂O/толуол под гибридным каталитическим действием СТАВ для получения алкилфосфоновой кислоты. кислоты с выходом до 91%, преимущественно с выходами 40–60%. В вышеупомянутой многофазной системе СТАВ, типичный мицеллообразующий агент, облегчает разрыв связи P–P, перенос полифосфид-ионов в органическую фазу, их алкилирование алкилбромидами и гидрокселирование растворенными (сверхосновными) гидроксид-анионами, тем самым реализуя гибридный мицеллярный/межфазный/суперосновной катализ. Разработанный здесь метод не требует токсичных хлоридов фосфора, дорогих переходных металлов и металлоорганических реагентов. Он основан на дешевых и доступных исходных материалах и катализаторах. Все это может сделать такой подход экологически чистым, безопасным и синтетически привлекательным. Ввиду того факта, что длинноцепочечные *n*-алкилфосфоновые кислоты являются практически полезными, особенно

¹³ Снижение выхода в случае подкисления/окисления водно-щелочного раствора бензилфосфината калия азотной кислотой (65%), вероятно, связано с побочными процессами нитрования безольного кольца.

востребованными фосфорорганическими соединениями, новый метод прямого синтеза, разработанный в этой работе, имеет потенциал для широкого применения.

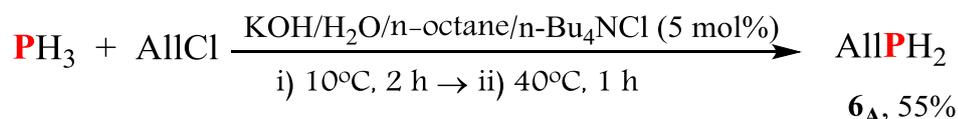
1.1.1.2. Реакции аллилгалогенидов с элементарным фосфором в условиях МФК

Фосфорилирование электрофилов с элементарным фосфором в присутствии сильных оснований представляет собой один из наиболее удобных способов образования С-Р связи и синтеза фосфинов и фосфиноксидов,^[2] ключевых соединений в фосфорорганическом синтезе, эффективных лигандов для проектирования металлокомплексных катализаторов нового поколения, экстрагентов и сорбентов редкоземельных урановых и трансураниевых металлов,^[203] и безгалогенных антипиренов.^[204] Особое положение среди этих соединений принадлежит ненасыщенным фосфинам и фосфиноксидам, высокореакционноспособным строительным блокам для органического синтеза, мономеры и сомономеры, используемые, например, для получения новых негорючих полимеров. Непредельные фосфины и фосфиноксиды являются естественным сырьем для получения фосфорорганических полимеров и сополимеров. При использовании сравнительно небольших добавок фосфорорганического мономера можно получить сополимеры с высоким выходом, содержание фосфора в которых достаточно для реализации полезных свойств. Часто ведение небольших количеств фосфора способно придать полимерам новые ценные качества без существенного ухудшения их физико-механических свойств. Поэтому в настоящее время модификация известных полимеров небольшими количествами фосфора представляет даже больший интерес, чем синтез новых фосфорсодержащих полимеров. К тому же аллилфосфиноксидные фрагменты довольно реакционноспособны и как строительные блоки^[205-206].

В то же время синтез ненасыщенных фосфорорганических соединений связан с определенными трудностями, поскольку, как правило, он включает использование опасных галогенидов фосфора и металлоорганических реагентов.

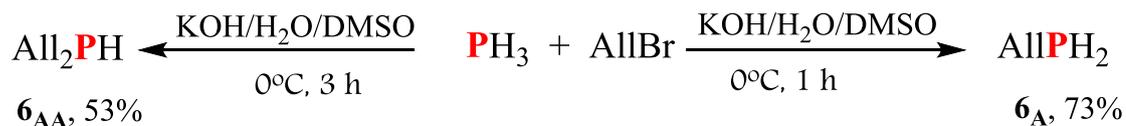
Попытки фосфорилировать промышленно доступные аллилгалогениды^[207] были и раньше: Stelzer O. профосфинировал аллилхлорид фосфином в условиях межфазного катализа (РТС* – Bu₄NCl) и получил первичный фосфин **6** с выходом 55%.^[208]

Схема 22.



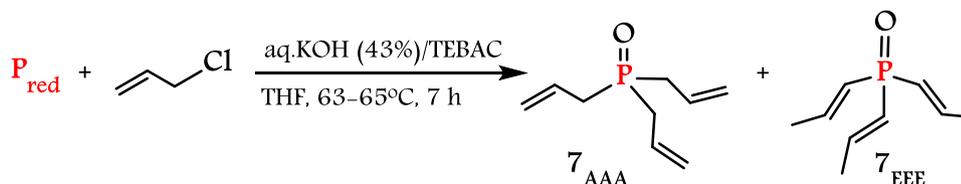
Тогда как при использовании системы KOH/DMCO/H₂O при фосфинировании аллилбромидом удается направить реакцию или на первичный или на вторичный фосфины.^[208]

Схема 23.



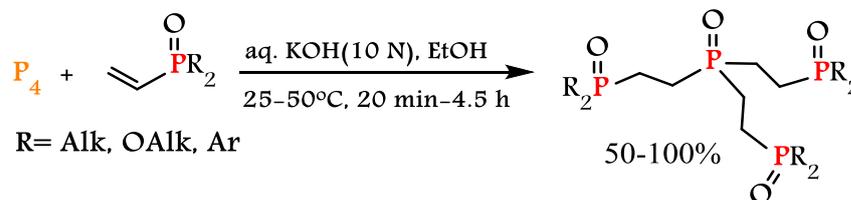
Впервые попытки профосфорилировать аллилгалогениды используя в качестве фосфорилирующего агента элементный фосфор были предприняты в лаборатории Б. А. Трофимова.^[113, 209-210] Так нагревание аллилхлорида с красным фосфором¹⁴ в системе KOH/DMCO при 70–75°C не привело к индивидуальным ФОС, давая лишь полимерные продукты. В тоже время условия межфазного катализа позволили получить триаллилфосфиноксид ($\mathbf{7}_{\text{AAA}}$) и три(*E*-пропен-1-ил)фосфиноксид ($\mathbf{7}_{\text{EEE}}$) с выходами 4 и 4.5% (расчитан на взятый электрофил).

Схема 24.



Низкие выходы трис(пропенил)фосфиноксидов можно объяснить различными побочными реакциями: полимеризация, дегалогенирование, гидролиз и присоединение фосфид-анионов по двойной связи продуктов, давая всевозможные продукты полиприсоединения. Так в американском патенте 1969 г. описано^[211] присоединение P_4 к третичным винилфосфиноксидам, имеющим одну C=C связь в основных условиях (МФК):

Схема 25.

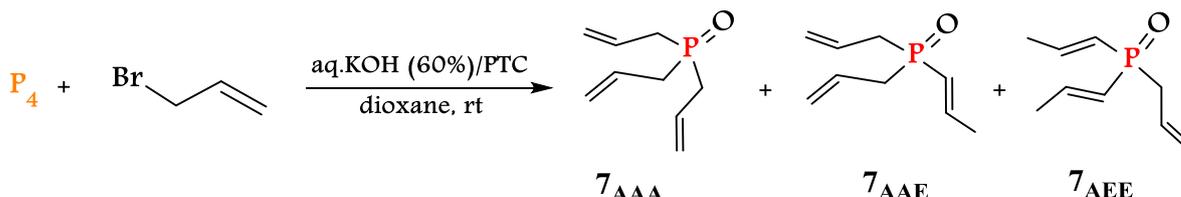


В продолжении этих важных исследований и с целью разработки эффективного метода получения ненасыщенных фосфиноксидов мы исследовали реакцию как красного, так и белого фосфора с промышленно^[207] доступными аллилгалогенидами. Для повышения ее препаративных возможностей исследовано влияние условий на направленность и селективность процесса.

¹⁴ Работы до 2006 г были сделаны на советском фосфоре (ГОСТ 8655-75), получаемом путем процесса термической полимеризации белого фосфора.

Было обнаружено, что белый фосфор легко реагирует с аллилбромидом в суперосновной системе, состоящей из 60%-ного водного КОН и диоксана при комнатной температуре, давая ожидаемый три(пропен-2-ил)фосфиноксид (7_{AAA}) в качестве основного продукта, а также продукты его прототропной изомеризации: ди(пропен-2-ил)(*E*-пропен-1-ил)фосфиноксид (7_{AAE}) и ди(*E*-пропен-1-ил)(пропен-2-ил)фосфиноксид (7_{AEE}) с суммарным выходом 96%^[212] (схема 25).

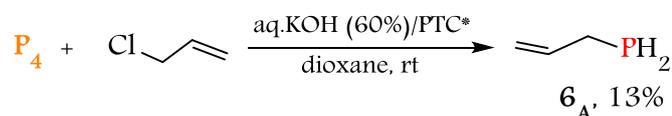
Схема 25.



Молярное отношение вышеуказанных фосфиноксидов 7_{AAA} , 7_{AAE} и 7_{AEE} составляет соответственно 1 : 0.5 : 0.1 (Таблица 5, оп. 8). Отдельные фосфиноксиды 7_{AAA} , 7_{AAE} и 7_{AEE} выделяли с помощью препаративной ГЖХ и характеризовали методами ЯМР (1H , ^{13}C , ^{31}P) и ИК. Их состав подтвержден данными элементного анализа. В сопоставимых условиях реакционная способность красного фосфора оказалась значительно ниже: общий выход этих фосфиноксидов составил всего около 3% (Таблица 5, оп. 1).

Оказалось, что аллилхлорид реагирует с белым фосфором в системе КОН/ H_2O /диоксан¹⁵ при комнатной температуре с образованием (пропен-2-ил)фосфина 6_A с выходом 13% (данные 1H , ^{31}P ЯМР).^[212-213] Последний был выделен из реакционной смеси вместе с непрореагировавшим исходным аллилхлоридом (схема 26, Таблица 5, оп. 7).

Схема 26.

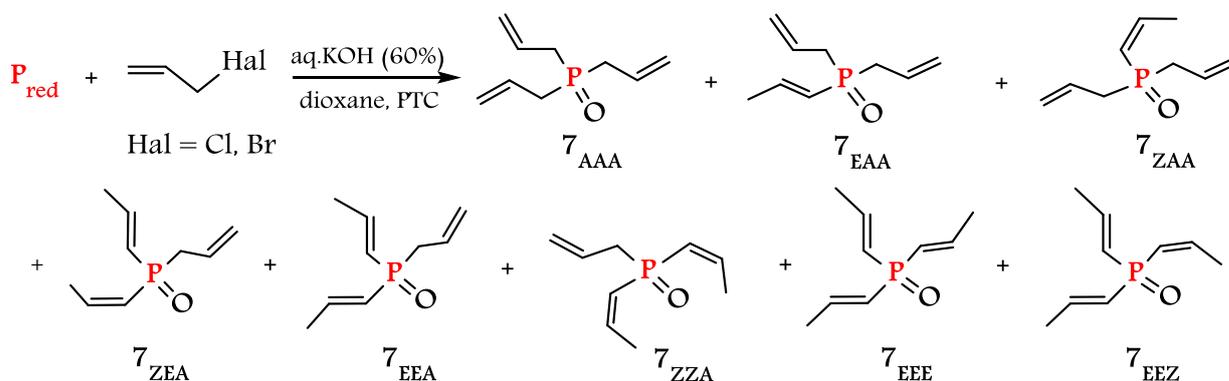


Попытка повысить эффективность фосфорилирования аллилхлорида белым фосфором при комнатной температуре, используя систему КОН/ДМСО, не привела к успеху, суммарный выход образующихся в этих условиях фосфиноксидов 7 составляет 12% (см. Таблицу 5, оп. № 10). Поэтому реакция аллилгалогенидов с белым фосфором, легко производимая в мягких условиях, представляет собой новый удобный путь к ценным ненасыщенным фосфорорганическим соединениям.

¹⁵ Предполагается, что аллил галогениды и образующиеся в процессе реакции пропенилфосфиноксиды и будут являться катализаторами межфазного переноса.

В тоже время красный фосфор взаимодействует с аллилгалогенидами (бромидом и хлоридом) при нагревании (45–75°C) в условиях межфазного катализа, образуя смеси третичных ненасыщенных фосфиноксидов (суммарный выход до 23%), среди которых преобладают продукты прототропной изомеризации три(пропен-2-ил)фосфиноксида (**7_{AAA}**): ди(пропен-2-ил)(*E*-пропен-1-ил)- (**7_{AAE}**), ди(пропен-2-ил)(*Z*-пропен-1-ил)- (**7_{AAZ}**), (пропен-2-ил)(*Z*-пропен-1-ил)(*E*-пропен-1-ил)- (**7_{AZE}**), ди(*E*-пропен-1-ил)(пропен-2-ил)- (**7_{AEE}**), ди(*Z*-пропен-1-ил)(пропен-2-ил)- (**7_{AZZ}**), три(*E*-пропен-1-ил)- (**7_{EEE}**) и ди(*E*-пропен-1-ил)(*Z*-пропен-1-ил)- (**7_{EEZ}**) –фосфиноксиды (схема 27).^[209, 213–214]

Схема 27.



Проведение этой реакции с аллилбромидом при комнатной температуре приводит, в основном, к образованию кинетического продукта – фосфиноксида (**7_{AAA}**), выход которого, однако, менее 3% (конверсия фосфора при этом 18%).^[213] Проведение этой реакции при температуре 70–75°C (мольное соотношение AllBr : P = 1.75 : 1, соответственно) в системе 50%-ный водный раствор KOH/диоксан, приводит к повышению ее эффективности, а также к изменению ее селективности и направленности, суммарный выход образующихся при этом фосфиноксидов (**7_{EAA}**, **7_{ZAA}**, **7_{ZEA}**, **7_{EEA}**, **7_{ZZA}**, **7_{EEE}**, **7_{EEZ}**) составляет 23% (Таблица 5, оп. 2).

Таблица 5. Реакция элементарного фосфора с аллилгалогенидами (AlCl, AlBr)

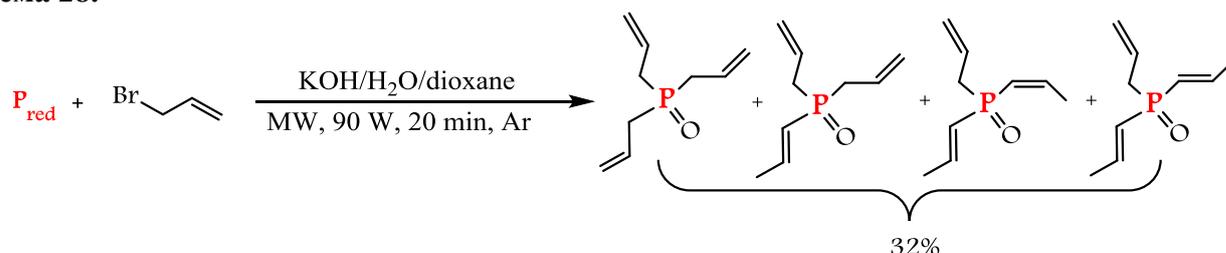
№ Оп.	P (г-атом)	AlHal (ммоль)	KOH, ^a ммоль	Диоксан, мл	T, °C	Время, ч	Соотношение изомеров трис(пропенил)фосфиноксидов 7, % ^b								Выход, % ^b
							AAA	AAE	AAZ	AZE	AEE	AZZ	EEE	EEZ	
1 ^г	P _{red} (16)	AlBr (13)	85	10	20-22	4	65	21	14	-	-	-	-	-	3
2	P _{red} (100)	AlBr (175)	45	40	70-75	5	-	4	2	5	27	11	47	4	23
3	P _{red} (100)	AlCl (175)	45	40	70-75	5	19	7	6	11	17	6	26	8	2
4 ^д	P _{red} (64)	AlCl (64)	45	40	60	3.5	-	11	6	9	31	-	42	1	17
5 ^д	P _{red} (100)	AlCl (100)	54	50	45	3.5	14	24	-	-	36	-	23	3	9
6 ^д	P ₄ (97)	AlCl (97)	54	50	45	3.5	24	32	5	11	22	-	4	2	21
7 ^е	P ₄ (16)	AlCl (13)	85	10	20-22	4	-	-	-	-	-	-	-	-	13 ^е
8	P ₄ (16)	AlBr (13)	85	10	20-22	5	62	31	17	-	-	-	-	-	96
9 ^д	P ₄ (67)	AlBr (67)	45	40	45	3.5	14	20	21	11	24	-	7	3	40
10	P ₄ (16)	AlCl (48)	23	ж	20-22	3	49	-	30	12	9	-	-	-	12

Примечание. а) В оп. № 1, 4-10 использовали 60%-ный водный раствор KOH, в оп. № 2 и 3 – 50%-ный водный раствор KOH; б) Относительное содержание изомеров в реакционной смеси определено методом ЯМР ¹H и ³¹P (в спектрах, кроме сигналов указанных соединений, присутствуют также сигналы неидентифицированных соединений четырехкоординированного фосфора); в) Приведен суммарный выход фосфиноксидов, рассчитанный на взятое количество аллилгалогенида; г) Конверсия красного фосфора в этом опыте 18%, во всех других экспериментах конверсия элементарного фосфора – 100%; д) Эксперименты проведены в присутствии хлорида бензилтриэтиламмония (1 мас% от массы аллилгалогенида); е) В реакции образуется (пропен-2-ил)фосфин (идентифицирован методом ЯМР ¹H и ³¹P); ж) Опыт проведен в системе ДМСО (10 мл) – H₂O (0.8 мл).

Основным продуктом в этих условиях является три(*E*-пропен-1-ил)фосфиноксид (7_{EEE}), образующийся, вероятно, в результате термической прототропной изомеризации триаллилфосфиноксида (см. Таблицу 5, оп. № 2). В аналогичных условиях аллилхлорид в реакции с красным фосфором, как и следовало ожидать, оказался менее активен, суммарный выход всех фосфиноксидов составляет всего 2% (см. Таблица 5, оп. № 3, ср. с оп. № 2). Фосфинилирование аллилхлорида эквимольным количеством красного фосфора при 60°C в системе 60%-ный водный раствор КОН/диоксан с использованием катализатора межфазного переноса (ТЭБАХ) приводит к повышению выхода фосфиноксидов (7_{AAE} , 7_{AAZ} , 7_{AZE} , 7_{AEE} , 7_{EEE} , 7_{EEZ}) до 17%; основным продуктом в этих условиях является три(*E*-пропен-1-ил)фосфиноксид (7_{EEE}) (см. Таблицу 5, оп. 4). Дальнейшее понижение температуры этой реакции нецелесообразно, поскольку уже при 45°C выход конечных продуктов падает до 9% (см. Таблицу 5, оп. 5). В то же время белый фосфор в этих условиях реагирует с аллилхлоридом более эффективно, чем красный фосфор, что приводит к повышению суммарного выхода конечных фосфиноксидов до 21% с одновременным увеличением относительного процентного содержания кинетического продукта – триаллилфосфиноксида (7_{AAA}) до 24% (см. Таблицу 5, оп. 6).

Нами было установлено, что 10-минутное микроволновое облучение (мощность 90 Вт) красного фосфора с аллилбромидом в условиях межфазного катализа приводит к образованию фосфиноксидов 7_{AAA} , 7_{AAE} , 7_{AAZ} и диаллилфосфиновая кислота (7_{AA}) с суммарным выходом 26% при их мольном соотношении 2.5:2:1.8:1, соответственно. Поскольку для 1,4-диоксана ($\mu = 0,4$ Д, $\epsilon = 2,21$) и аллилбромида ($\mu = 1,40$ Д (1.63 Д),^[215] $\epsilon = 6.4-7.4$ (30-60°C)^[216]) параметры полярности низки по сравнению с водой ($\mu = 1,84$ Д, $\epsilon = 78.3$), и ионным КОН,¹⁶ то вероятнее нагрев под действием МВИ приходится на последние. Увеличение времени микроволнового облучения до 20 мин, при том же уровне мощности не дает значительного увеличения эффективности этого процесса, суммарный выход тех же ФОС составляет 32%, мольное распределение которых фактически сохраняется таким же.

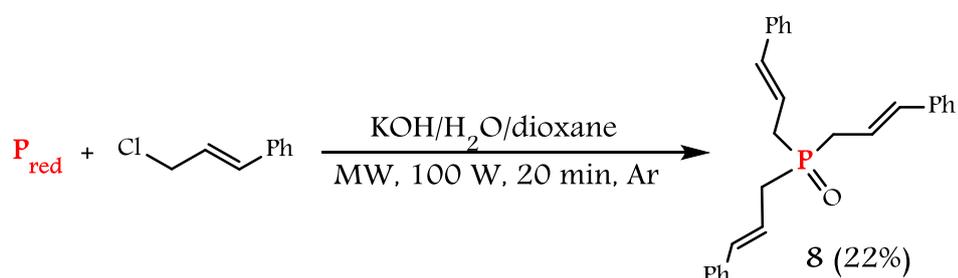
Схема 28.



¹⁶ Переменное эл. поле вызывает колебательное движение ионов, а сопротивление среды потоку ионов приводит к тепловыделению. Чем выше концентрация и подвижность ионов, тем интенсивнее нагрев.

Скорее всего микроволновое облучение ускоряет не только целевую реакцию, но и побочные процессы, такие как гидролиз, дегидрогалогенирование, полимеризацию и присоединение фосфит-анионов по двойной связи, и далее замещение по галогену, давая продукты полимерного характера. В аналогичных условиях, но без микроволнового содействия, максимальный выход фосфиноксидов **7_{AAE}** и **7_{AAZ}** (28%) достигается за 3 ч при температуре 95°C. Также оказалось, что в реакцию с красным фосфором вступает γ -фенилаллилхлорид, но третичный фосфиноксид **8** образуется с невысоким выходом даже под действием микроволнового инициирования, ввиду низкой реакционной способности аллилхлоридов (схема 29).

Схема 29.



В реакции элементарного фосфора с аллилгалогенидами, приводящей к фосфиноксидам (**7**), участвуют как фосфид-, так и фосфинит-анионы, генерируемые из элементарного фосфора и водного гидроксида калия. Действительно, контроль за протеканием реакции фосфинилирования аллилбромидом белым фосфором при комнатной температуре методом ЯМР ^{31}P позволил зафиксировать одновременное появление в реакционной смеси как три(пропен-2-ил)фосфиноксида (**7_{AAA}**), так и ди(пропен-2-ил)фосфина и три(пропен-2-ил)фосфина, которые, вероятно, далее окисляются, образуя соответствующие фосфиноксиды. Схема образования фосфиноксидов из элементарного фосфора и электрофилов, включающая фосфинит-анионы, обсуждалась ранее на примерах фосфинилирования органилгалогенидов (см. Схему 2, раздел I.111). Оказалось, что смесь аллил- и пропен-2-ил фосфиноксидов практически нетоксична,¹⁷ что позволяет их использовать для поиска лекарственных средств.

Также было найдено, что смесь трис(пропенил)фосфиноксидов является эффективным собирателем при флотации халькопирит-кубанитовых руд, позволяющий повысить селективность извлечения меди в медный концентрат,^[218-219] позволяет сократить потери никеля, и также антипиреном для ПВХ-пластизолой в концентрации 0.4 м. ч.^[220-222]

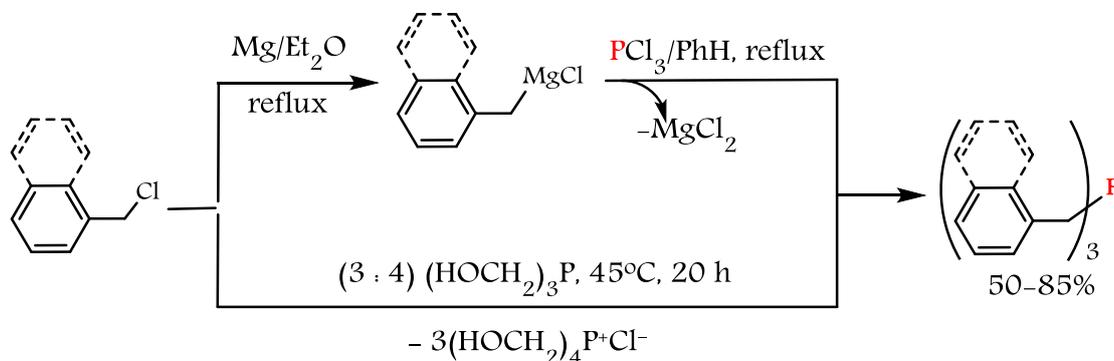
¹⁷ LD₅₀ (смесь AlI₃PO и EEE₃PO как 60:40) = 1340 мг/кг^[217]

1.1.1.3. Реакции органилгалагенидов бензильного типа с элементарным фосфором в условиях межфазного катализа

1.1.1.3.1. Фосфорилирование бензилхлорида элементарным фосфором

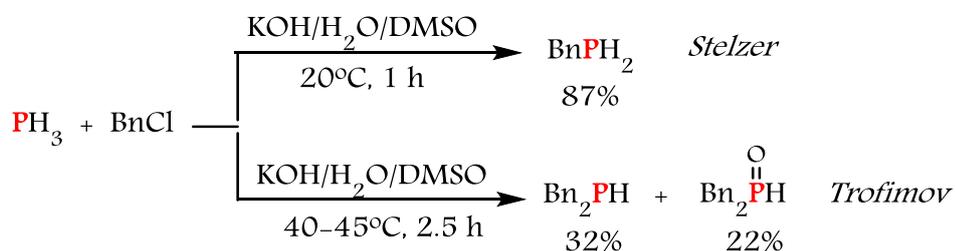
Фосфинилирование бензилхлорида представлялось важным, поскольку он является крупнотонажным промышленным продуктом (>100 000 тон/год).^[223-224] Традиционно фосфинирование бензилхлорида ведут через метод Гриньяра, т. е. использование магнийорганических соединений и PCl_3 в сухих растворителях в специальных сосудах.^[225] А также есть методы использующие три(гидроксиметил)фосфин как исходный реагент.^[226] Минус этих методов – это большой расход реагентов.

Схема 30.



Отмар Stelzer показал,^[208] что можно фосфинировать бензилхлорид в системе $\text{RN}_3/\text{KOH}/\text{DMCO}/\text{H}_2\text{O}$ и получить первичный фосфин с выходом 87%. Позже в лаборатории Трофимова Б.А. было показано,^[227] что в этой системе можно получать вторичный фосфин:

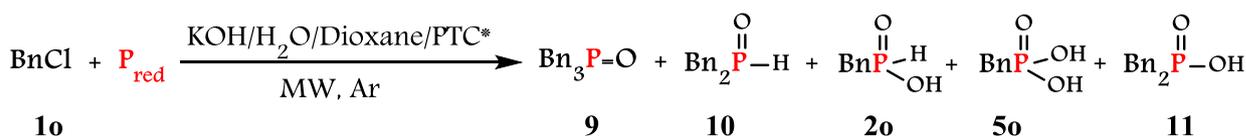
Схема 31.



Также в лаборатории Трофимова Б. А. было продемонстрировано,^[227] что вместо фосфина можно использовать элементарный фосфор (белый и красный) для фосфинилирования бензилхлорида при 60 и 90°C, соответственно. В результате чего были получены преимущественно третичные и вторичные фосфиноксиды. В случае P_4 в реакционной смеси имелись также продукты неполного фосфинилирования (фосфоновая и фосфиновая кислоты).

Мы же показали,^[228] что можно успешно использовать микроволновое облучение для активации фосфорилирования бензилхлорида (**1o**) красным фосфором в присутствии сильных оснований. В качестве источника микроволнового излучения использовалась бытовая микроволновая печь (90, 360 и 600 Вт). Как показали эксперименты, 10-минутное воздействие микроволнового излучения (при мощности $W = 90$ Вт) на систему красный фосфор/бензилхлорид¹⁸/KOH/диоксан/H₂O/катализатор межфазного переноса (ТЭБАХ) позволяет получать с высоким выходом (78%) трибензилфосфиноксид (**9** Vn₃P=O), а также незначительные количества продуктов неполного бензилирования: вторичный фосфиноксид (**1o** Vn₂P(O)H), N-бензилфосфиновую (**2o**, VnP(O)HOH), бензилфосфоновую (**5o**, VnP(O)(OH)₂) и дибензилфосфиновую (**11**, Vn₂P(O)OH) кислоты с суммарным выходом ~18%; конверсия фосфора и бензилхлорида составили при этом 65 и 85%, соответственно (таблица 6, оп. № 1).

Таблица 6. Фосфорилирование бензилхлорида красным фосфором в условиях межфазного катализа и микроволнового облучения^a



№ оп.	W, Вт	t, мин	Выход, % ^b					Конверсия, %	
			Vn ₃ P=O	Vn ₂ P(O)H ^в	VnP(O)HOH	VnP(O)(OH) ₂	Vn ₂ P(O)OH	VnCl	P _{red}
1	90	10	78	8	2	следы	8	85	65
2 ^г	-	180	61	12	-	-	-	100	100
3	360	3	72	5	5	6	9	77	64
4	360	5	62	5	13	следы	5	92	76
5	600	2,5	62	17	5	следы	2	94	67

Примечания. а) все опыты проводили в атмосфере аргона. Реагенты: P_{red} (100 ммоль), VnCl (20 ммоль), KOH (625 ммоль), H₂O (0.83 моль), ТЭБАХ (2.2 ммоль), 1,4-диоксан (40 мл); б) Выход продуктов рассчитан на прореагировавший VnCl; в) Выход Vn₂P(O)H в оп. 1, 3, 4 рассчитан с учетом данных спектров ЯМР ³¹P; г) Эксперимент проведен при нагревании (90-95°C) реагентов без микроволнового облучения.

Все кислоты были выделены после подкисления реакционной смеси. Поскольку микроволновое излучению подвержены в основном вещества, имеющие достаточно высокие показатели дипольного момента (μ) и диэлектрической проницаемости (ϵ) (полимерный красный фосфор имеет μ и $\epsilon \sim 0$, а 1,4-диоксан $\mu = 0.4^{[229]}$ Д, $\epsilon = 2.21$), то большую часть энергии

¹⁸ VnCl ($\mu=1.85-1.9$ Д, $\epsilon=6.70-7.0$)

микроволнового поля принимают на себя вода ($\mu = 1.84-2.2$ D, $\epsilon = 78.5-80.4$) и ионизированный КОН, передавая тепловую энергию остальным реагентам.¹⁹

В тоже время,^[227] нагревание указанных реагентов при температуре 90–95°C в течение 3 ч без микроволнового содействия приводит к полной конверсии красного фосфора и бензилхлорида и образованию только трибензил- и дибензилфосфиноксидов (9 и 10) с выходом 61 и 12%, соответственно (Таблица 6, оп. № 2).

При повышении мощности микроволновой печи до 360 и 600 Вт и одновременном снижении времени реакции до 2.5–5 мин выход третичного фосфиноксида 9 несколько снижается, однако повышается суммарный выход остальных соединений (Таблица 6, оп. № 3–5). Это связано с более интенсивным воздействием микроволнового излучения на разрушение кристаллической решетки фосфора, что приводит к увеличению концентрации фосфорцентрированных нуклеофилов в реакционной среде и, соответственно, к повышению выхода продуктов их неполного бензилирования.

Благодаря плохой растворимости 9 во многих органических растворителях, его достаточно легко можно отделить от 10. Фосфорорганические кислоты остаются в виде калиевых солей в водной фазе и потому не мешают выделению 9.

Таким образом, на примере прямой реакции бензилхлорида с красным фосфором разработан самый быстрый метод синтеза трибензилфосфиноксида. Этот новый комбинированный метод активации промышленного электрофила включает в себя одновременное действие сверхоснований и микроволнового излучения. В результате получен с высоким выходом за короткое время трибензилфосфиноксид – промышленно востребованное фосфорорганическое соединение, например, для дизайна наноматериалов,^[231-233] катализаторов для процесса гидроформилирования^[234] и синтеза альдегидов,^[235] для создания морозостойкого и водонепроницаемого демпфирующего покрытия,^[236] антикоррозионных композиций,^[237] спецагенты для предотвращения спайки нитей при производстве синтетических волокон,^[238] как фотоинициатор для радикальной полимеризации, как антипирен в термопластичных полимерах,^[239-243] при создании черно-белого фототермографического материала,^[244] как добавка для синтеза органилгалосиланов,^[245] при отбелке целлюлозы^[246] и многое другое. Кроме того, трибензилфосфиноксид является строительным блоком, например в реакции Хорнера-Виттига,^[247-250] гидрирования,^[251] сульфирования,^[252] синтез фосфинов,^[253] несимметричных фосфиноксидов через $S_{RN}1$ процесс,^[254] фосфинсульфидов и селенидов,^[255-256] и фосфониевых солей.^[257] Некоторые эфиры бензилфосфоновой кислоты испытываются в

¹⁹ Так диоксан в присутствии аммония и гидроксид ионов способен перегревается до 150°C за 90 мин при 200 Вт.^[230]

качестве декарств против ВИЧ.^[258] Бензилфосфонатный фрагмент улучшает растворимость лекарства.

1.1.1.3.2. Фосфорилирование 4-винилбензилхлорида элементарным фосфором

Среди многих третичных фосфинов и их оксидов, особый интерес привлекают третичные фосфиноксиды со стирольными фрагментами, на основе которых созданы уникальные полимерные катализаторы нового поколения^[259-261] и новые нелинейно-оптические материалы.^[262-263]

Мы исследовали реакцию элементарного фосфора с 4-винилбензилхлоридом (4-ВБХ) – бифункциональным электрофилом, содержащим бензилхлоридный и стирольный фрагменты, в условиях межфазного катализа. В связи с этим направление фосфорилирования было неоднозначным: оно могло протекать либо по атому хлора, либо по двойной связи, либо с участием обоих электрофильных центров.

Прямое фосфорилирование элементарным фосфором 4-винилбензилхлорида показало,^[264] что реакция протекает в системе KOH/H₂O/диоксан/катализатор межфазного переноса (ТЭБАХ) при 45–50°C хемоселективно по хлорметильной группе, давая с хорошим выходом трис(4-винилбензил)фосфиноксид (**12**) (таблица 7, оп. № 2) – перспективный полифункциональный строительный блок для тонкого органического синтеза, сшивающий агент для получения, например, негорючих полимерных материалов,^[265-269] полидентный лиганд для дизайна катализаторов нового поколения.^[259, 270]

Как видно из таблицы 7, фосфорилирование 4-винилбензилхлорида элементарным фосфором протекает хемоселективно и приводит к преимущественному образованию третичного фосфиноксида (**12**), наибольший выход которого был достигнут при использовании обычного красного фосфора (55%). Белый фосфор образует фосфорорганические продукты с суммарным выходом 62% и со 100%-ной конверсией белого фосфора. Следует отметить, что фосфорилирование 4-винилбензилхлорида белым фосфором проходит с образованием в основном третичного фосфиноксида (**12**), в то время как установлено, что при сравнительном изучении реакции красного и белого фосфора с бензилхлоридом,^[227] 4-метоксибензилхлоридом^[271] и 1-хлорметилнафталином^[272] основным продуктом фосфорилирования является вторичный фосфиноксид.

Таблица 7. Фосфорилирование 4-винилбензилхлорида элементарным фосфором в условиях

Опыт №	Р (г-атом)	4-ВБХ, ^б ммоль	Способ нагрева	Время реакции, мин	Выход, ^в %				Конверсия, %	
					12	13 ^г	14 ^г	Р-содержащий полимер, мас% ^д	Р	4-ВБХ ^е
1	P ₄ (32.3)	18	Δ, 20-50°C ^ж	180	42	11	9	22	100	88
2	P _{red} (66.5)	11.5	Δ, 45-50°C	180	55	-	-	30	28	98
3	P _{red} (66.5)	5.4	Δ, 45-50°C	180	49	-	-	32	<>	98
4	P _{red} (66.5)	11.5	MW, 100 Вт	10	33	-	-	30	<>	70
5	P _{red} (66.5)	11.5	MW, 300 Вт	7	35	-	4	~37	<>	72
6	P _{red} (66.5)	11.5	MW, 600 Вт	3	20	-	-	~50	<>	~100
7	P _{red} (66.5)	11.5	MW, 600 Вт	7	30	-	3	~50	<>	~100

Примечания. а) Во всех опытах использовали KOH (209 ммоль), H₂O (6 мл) и ТЭБАХ (0.92 ммоль), гидрохинона (0.1 г) и диоксана (20 мл), в оп. № 1, 3-5 использовали 11.5 ммоль 4-ВБХ, а в оп. № 2 использовали 5.4 ммоль 4-ВБХ;

б) В оп. 1-3 электрофил прикапывали в диоксане (5 мл) в течение 1 ч (оп. 1) и 1.5 ч (оп. 2, 3);

в) Выход рассчитан на взятое количество 4-ВБХ;

г) Кислоты **13** и **14** выделены из реакционной смеси после аккуратной обработки водной части соляной кислотой (5%);

д) Полимер I в оп. 1 выделен из органической фазы, а полимер II в оп. 2 и 3 выделен после подкисления реакционной смеси HCl;

е) Конверсия рассчитана по спектрам ЯМР ¹H.

ж) первые 2 ч реакцию вели при комнатной температуре, а последний час при 45-50°C.

<> Не измерено.

Преимущественное образование в этой реакции вторичного фосфиноксида авторы объяснили более легким расщеплением P-P-связей в напряженной тетраэдрической молекуле в случае белого фосфора по сравнению с макромолекулой полимерного красного фосфора и, следовательно, большей концентрацией полифосфинит- и фосфинит-ионов в случае фосфинилирования арилметилхлоридов этими фосфорами. Исчерпывающее фосфинилирование, наблюдаемое в случае 4-винилбензилхлорида можно объяснить большей активностью этого электрофила в данном процессе.

Следует отметить, что фосфинилирование 4-винилбензилхлорида элементарным фосфором сопровождается реакцией полимеризации. Это нашло экспериментальное подтверждение: если проводить реакцию фосфинилирования 4-ВБХ красным фосфором без гидрохинона в тех же условиях, тогда фосфиноксид (**12**) получается с меньшим выходом ~ 40%

и 15% полимерного продукта. Для подавления процесса полимеризации и увеличения выхода целевого продукта в реакционную систему добавляли гидрохинон. В то же время для выделения продуктов неполного фосфорилирования, а именно фосфиновых **13** и **14** кислот, реакционную смесь обрабатывали соляной кислотой и это сопровождалось образованием полимерных продуктов, в состав которых по элементному анализу входит 10–15% фосфора, что указывает на активность образующихся фосфорорганических соединений в процессе полимеризации в присутствии кислот. Высокая склонность полученных продуктов **12–14** к олиго- и полимеризации наблюдается уже при комнатной температуре, однако они достаточно устойчивы при хранении в холодильнике ($0 \pm 5^\circ\text{C}$). В связи с этим, выделять, очищать и работать с ними следует очень аккуратно и осторожно. Образующиеся фосфорсодержащие сшитые полимеры (не растворимы в обычных органических растворителях и воде), массовый процент которых составляет 9–32% (от общей массы образующихся веществ), становятся практически основными продуктами при проведении изучаемых реакций под действием микроволнового облучения (Таблица 7, оп. 4–7). При этом с увеличением мощности микроволнового излучения и времени реакции выход целевого **23** сильно не растет, но колеблется в пределах 20–35%. В данном случае микроволновое излучение вызывает побочные процессы полимеризации как целевых ФОС, так и исходного.

Таким образом, прямая реакция 4-винилбензилхлорида с элементарным фосфором в присутствии сильных оснований позволяет легко формировать связи С-Р и получать перспективные фосфорорганические соединения. Так, комбинирование в структуре фосфиноксида **12** трех винильных заместителей и фосфиноксидной группировки, является принципиально новым подходом к созданию фосфорсодержащих дендримерных структур,^[273-274] в том числе наноразмерных,^[275] широко используемых в координационной химии и катализе.^[276-277] Кроме того, этот фосфиноксид является эффективным сомономером для получения негорючих полимерных композиций^[220-222] и перспективных полидентных лигандов.^[260, 278]

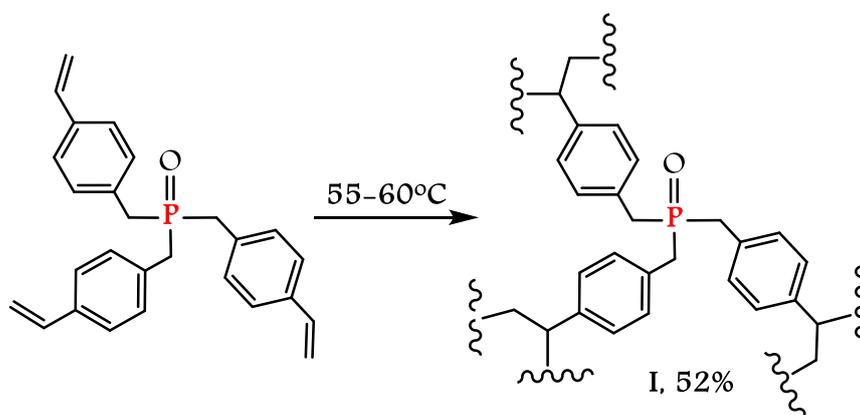
Полученные фосфиновые кислоты **13** и **14** могут использоваться как строительные блоки в органическом синтезе,^[279-281] в частности для направленного дизайна фосфаизокумаринов.^[280-281] Стоит отметить, что к образованию полимерных продуктов (II) приводит и процедура нейтрализации водно-щелочного слоя, в котором кислоты (**13**, **14**) находятся в виде солей, соляной кислотой. Такие полимеры состава $(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{P})_n$ и $(\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{P})_n$, по видимому, имеют строение фрагментов поли-4-винилбензилфосфиновой и поли-бис(4-винилбензил)фосфиновой кислот. На основе полистиролфосфоновой кислоты созданы высокоэффективные гемо- и энтеросорбционные материалы,^[282] используемые, в частности, для

извлечения радионуклидов.^[283] Эта кислота повышает кислородный индекс в различных сополимерах.^[284]

Полимеры, содержащие бензилфосфиноксидные фрагменты, являются эффективными сорбентами урана.^[285] Их получают последовательной обработкой сшитого сополимера 4-винилбензилхлорида и дивинилбензола (10%) иодидом фосфора (P_2I_4), алкилиодидом и системой $Na_2SO_3 - NaOH$.^[285] Подобные полимеры с бензилфосфиновой группой, например, поли(4-винилбензилдиарилфосфины), в последние годы широко изучаются как эффективные лиганды для дизайна металлокомплексных катализаторов нового поколения.^[278, 286-287] Синтез этих лигандов основан на двухстадийном процессе, включающем реакцию полистирола с хлордиметилловым эфиром и последующую обработку промежуточного поли(4-винилбензилхлорида) диарилфосфидами лития.^[278] Фосфорсодержащие полимеры успешно используются также как экологически чистые антипирены для снижения горючести полимерных материалов.^[220, 288] Так добавление полимера **I** в количестве 0.1–1.0 мас. % к поливинилхлоридным пластиколам приводит к снижению их воспламеняемости и горючести.^[220]

Полимер **I**, выделенный из органической фазы, судя по элементному анализу ($C_{27}H_{27}OP$) представляет собой сшитый третичный фосфиноксид.^[289]

Схема 32. Синтез полимера **I**



Полученный полимер не растворим в органических растворителях и воде.^[289] В его ИК спектре присутствуют интенсивные полосы поглощения при 1130 ($\nu P=O$), 1500 и 1600 cm^{-1} (валентные колебания бензольного кольца), а также малоинтенсивные полосы поглощения при 3015 и 3040 cm^{-1} (валентные колебания CH -групп дизамещенного бензольного кольца и остаточных стирольных фрагментов). Образующиеся полимеры также должны содержать не вступившие в реакцию стирольные группировки, способные к дальнейшей полимеризации и функционализации (например, за счет реакций присоединения различных реагентов к двойной

связи). Соотношение процессов сшивки и циклополимеризации, а также количество “подвешенных” стирильных группировок, должно определяться условиями полимеризации (температура, время нагрева, катализ), что открывает широкие возможности для контроля свойств получаемых полимеров.

1.1.1.3.3. Фосфорилирование 1-нафтилметилхлорида элементарным фосфором

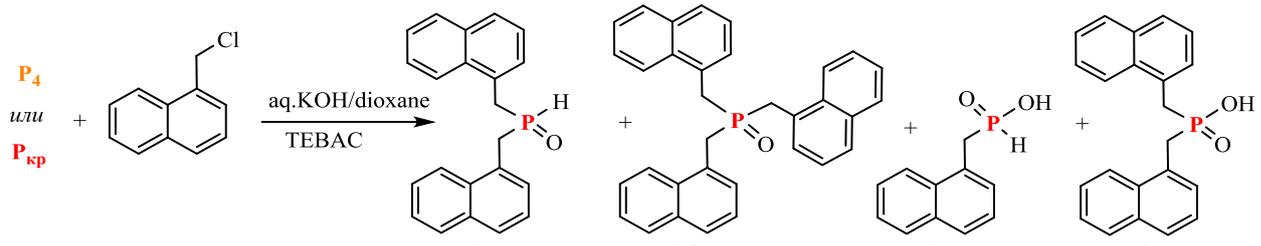
Фосфины содержащие в своей структуре нафтилметильные группы используются для получения палладо-циклов – особого типа реакционных катализаторов, применяемых в органическом катализе, например фосфинировании.^[290]

Оказалось, что белый и красный фосфор реагируют с 1-хлорметилнафталином²⁰ в системе КОН/Н₂О/органический растворитель (диоксан или бензол)/катализатор межфазного катализа (ТЭБАХ), образуя в качестве основных продуктов бис(1-нафтилметил)фосфиноксид (15), трис(1-нафтилметил)фосфиноксид (16), 1-нафтилметилфосфиновую (17) и бис(1-нафтилметил)фосфиновую (18) кислоты (два последних соединения выделены после обработки реакционной смеси соляной кислотой). Как видно из [таблицы 8 \(оп. № 1-4\)](#) фосфинилирование 1-хлорметилнафталина белым и обычным красным фосфором при нагревании (78-95°C) протекает практически количественно, хотя в первом случае основным продуктом реакции является вторичный фосфиноксид 15 ([таблица 8, оп. № 1, 3](#)), тогда как использование красного фосфора приводит к преимущественному образованию третичного фосфиноксида 16, который был получен в этих условиях с выходом 69% ([табл. 8, оп. № 2](#)).^[272, 291]

Такое различное направление реакции белого и красного фосфора с электрофилами уже наблюдалось ранее на примере фосфорилирования бензилхлорида^[227] и объяснялось более легким расщеплением Р-Р-связей в напряженной тетраэдрической молекуле белого фосфора 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 нафтилметилирования фосфора (15, 17, 18).

²⁰ 1-бромметилнафталин не использовался в данной реакции из-за слишком большой активности (сильнейший иритант) и дороговизны.

Таблица 8. Фосфинилирование 1-хлорметилнафталина элементарным фосфором в условиях МФК^a

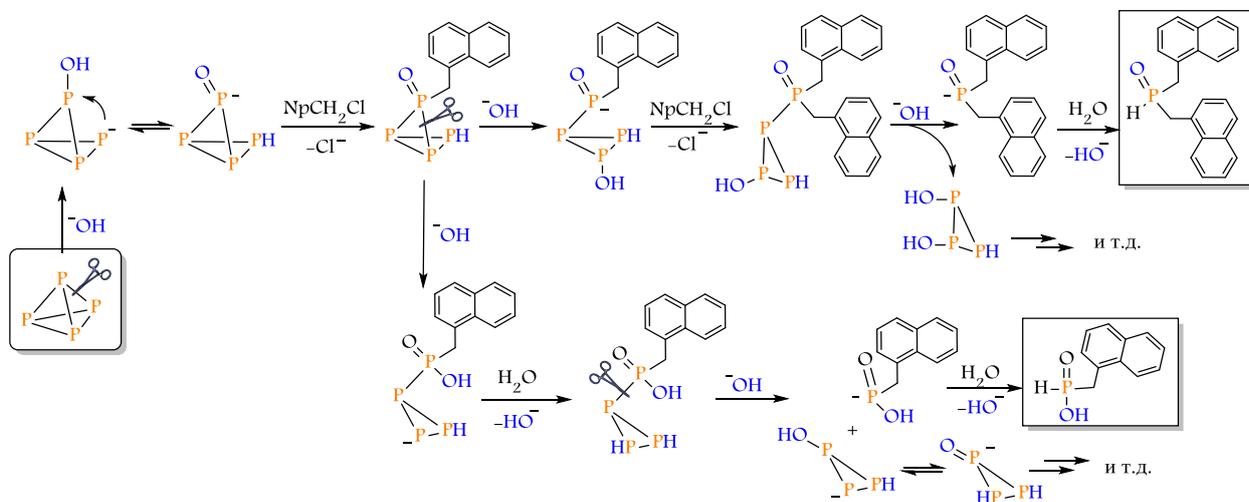


№ оп.	P, ммоль (г-атом)	1-ClCH ₂ Np, ммоль	Способ нагрева	Время, мин	Выход, % ^б				Конверсия P, %
					15	16	17	18	
1	P ₄ , 33	7.0	Δ, 90-95°C	180	50	4	27	2	100
2	P _{red} , 33	6.8	Δ, 90-95°C	180	18	69	6	7	100
3 ^в	P ₄ , 33	9.0	Δ, 78-80°C	180	45	29	10	15	100
4 ^в	P _{red} , 33	9.0	Δ, 78-80°C	180	5	61	21	9	95
5	P ₄ , 33	6.8	22-24°C	180	10	2	29	-	98
6	P _{red} , 33	6.8	22-24°C	180	-	~1	-	~1	2
7 ^г	P _{red} , 33	6.5	MW, 90 Вт	10	8	68	17	-	64
8 ^г	P _{red} , 33	6.5	MW, 600 Вт	2,5	16	66	12	-	61

Примечание. а) Реагенты и условия: в оп.1-6 использовали KOH·0.5H₂O (210 ммоль), H₂O (5 мл), ТЭБАХ (0.88 ммоль), 1,4-диоксан (20 мл); в оп.7 и 8 использовали KOH·0.5H₂O (208 ммоль), H₂O (5 мл), ТЭБАХ (0.75 ммоль), 1,4-диоксан (20 мл). б) Выход рассчитан на взятое количество 1-хлорметилнафталина. в) вместо диоксана использовали бензол (40 мл); г) конверсия электрофила в оп. 7 составила 89%, а в оп. 8 – 74%.

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 ранее приведенными схемами фосфинилирования органилгалогенидов и слабоэлектрофильных алкенов.^[113, 227, 292-293]

Схема 33. Схема щепления белого фосфора до фосфит-анионов и их взаимодействие с 1-хлорметилнафталином



При комнатной температуре красный фосфор практически не реагирует с 1-хлорметилнафталином (табл. 8, оп. № 6), тогда как реакционная способность белого фосфора в этих условиях намного выше (суммарный выход продуктов составил 41%). Причем, среди смеси образующихся соединений (15–18) основным продуктом является 1-нафтилметилфосфиновая кислота (17), т. е. тенденция для активной модификации элементного фосфора (P_4) давать соединения неполного нафтилметилирования в этих условиях также сохраняется.

Такая разница в поведении белого и красного фосфоров по отношению в 1-хлорметилнафталину (или любому другому электрофилу) можно объяснить скоростью образования полифосфид анионов под действием суперосновных сред. Причем в случае P_4 на начальной стадии образуются короткоцепочечные P_4 -анионы, и далее они могут только уменьшаться в размерах достаточно быстро и расходоваться на побочные процессы. Тогда как красный фосфор способен давать долгоживущие (долгоиграющие) длиноцепочечные полифосфид анионы, которые «распиливаются» постепенно на полифосфид-анионы более меньших размеров,²¹ которые затем постепенно экстрагируются в органическую фазу.

При использовании ультразвуковой активации P_{red} (комнатная температура) были получены фосфиноксид 16 и фосфиновые кислоты 17 и 18 с суммарным выходом только 4%, т. е. как и в случае фосфорилирования бензилхлорида красным фосфором, имеет место только нарушение селективности процесса.

В то же время реакцию красного фосфора с 1-хлорметилнафталином ($\mu \approx 1,8$, $\epsilon \approx 6-7$ Д), можно отнести, к примеру, успешного использования комбинированного метода активации, включающего совместное воздействие на эти реагенты как сверхоснования, так и микроволнового излучения.

Установлено, что 2-минутное микроволновое облучение (бытовая микроволновая печь марки LG Electronics Ins. MS-192A, мощность 600 Вт) реагентов позволяет получать фосфорорганические соединения (15–18) с суммарным выходом 71% с неполной конверсией фосфора и 1-хлорметилнафталина, которая соответственно составила 61% и 74% (табл. 8, оп. 8).

Понижение мощности микроволновой активации до 90 Вт и увеличение времени изучения реакции до 10 мин. позволило более эффективно воздействовать на расщепление P-P-связей в макромолекуле красного фосфора, что в свою очередь привело к увеличению концентрации фосфорцентрированных нуклеофилов в реакционной среде и отразилось на эффективности данного процесса. в этом случае получено, наряду с третичным фосфиноксидом 16 с выходом 68%, также продукты неполного фосфорилирования – бис(1-

²¹ некоторые # P_{21}^{3-} , P_{16}^{2-} , P_{14}^{4-} , P_{11}^{3-} , P_7^{3-} , P_5^- , HP_4^- растворимы в некоторых органических растворителях таких как ДМСО, ДМФА, ТГФ, ДМЕ, MeCN, EDA, PyH, EtOH.^[183, 186, 294-297]

нафтилметил)фосфиноксид (15) и 1-нафтилметилфосфиновая кислота (17), выход которых 8% и 17%, соответственно (табл. 8, оп. 7).

Таким образом, прямая реакция 1-хлорметилнафталина с элементарным фосфором в присутствии сильных оснований позволяет получать перспективные фосфорорганические соединения. Например, третичный фосфиноксид 16 является люминофором: его спектр люминесценции практически не отличается от такового для нафталина. Комбинирование в структуре молекулы 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. Полученные фосфиновые кислоты 17 и 18 являются также востребованными строительными блоками для направленного синтеза фосфорсодержащих пептидных миметиков,^[298] биологически активных аминокислот,^[299-301] новых неорганно-органических гибридных материалов.^[302] Три(1-нафтилметил)фосфиноксид (К-1) показал себя хорошим антипиреном для ПВХ-пластизолой в концентрации 0.4 м.ч.^[220-222, 269]

1.1.1.4. Реакции гетарилметилгалогенидов с элементарным фосфором в условиях межфазного катализа

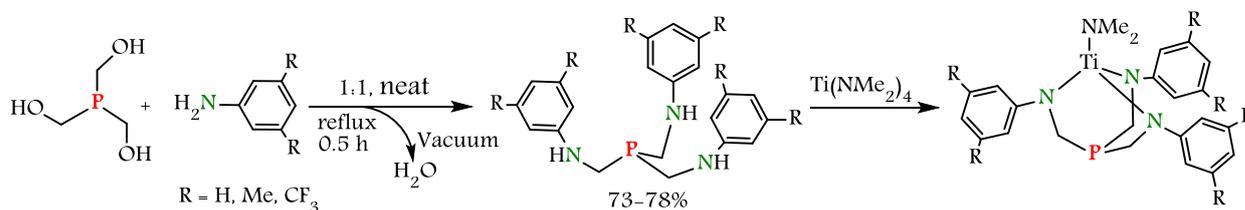
1.1.1.4.1. Фосфорилирование 2-пиколилхлорида

Пиридилфосфины и их окисленные производные привлекают все большее внимание в качестве полидентатных лигандов для конструирования комплексов металлов^[303-312] с высокой и многогранной каталитической активностью,^[313-315] а также в качестве прекурсоров для получения люминесцентных материалов^[316-318] и перспективных лекарств.^[319-320] Например, комплексы металлов трис(2-пиридил)фосфина^[305, 308] и его оксида^[309-310, 312, 316] были успешно использованы в качестве катализаторов для многих типов превращений: метоксикарбонилирования алкинов,^[321-322] циклоприсоединения Дильса-Альдера,^[323] Фриделя-Крафтса/циклотримеризации альдегида,^[324] гидроформилирования алкенов,^[325] полимеризация этилена,^[326] и O₂-окисление тетралина.^[327]

В последние годы активно изучались 2-пиридилалкилфосфины и их халькогенидные производные с атомом Р, отделенным от групп Ру одной или двумя метиленовыми связями.^[306, 328-331] Наличие метиленовых спейсеров в этих молекулах делает 2-пиридилалкилфосфины и их окисленные производные более гибкими лигандами для хелатирования различных металлов и синтеза перспективных катализаторов.^[306, 330, 332-334] Есть интересная работа,^[335] где

скорпионоподобный триазотный лиганд через 1 углеродный спейсер способен захватывать металлы (Ti, Ta). Синтезируют его через три(гидроксиметил)фосфин (Схема 34):

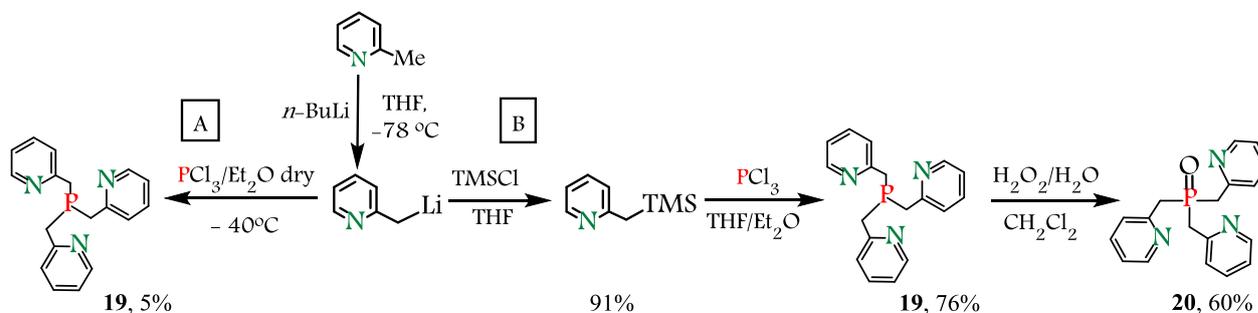
Схема 34.



Разнообразное лигирование²² третичных фосфинов с пиридилметильными (пиколильными) фрагментами привели к различным полезным комплексам,^[336-340] некоторые из которых были исследованы в качестве катализаторов для важных промышленных реакций, таких как гидрирование неактивированных амидов,^[329] олигомеризация этилена,^[313, 341-344] и восстановительное аминирование.^[328]

Однако известные синтезы 2-пиридилалкилфосфинов и их оксидов на основе металлоорганических реагентов и галогенсодержащих исходных материалов (хлоридов фосфора) сопровождаются образованием большого количества опасных отходов (включая диоксины) и не отвечают требованиям зеленой химии. Так, трис(2-пиколил)фосфин (**19**) ранее был получен с выходом 5% из PCl_3 и α -пиколиллития в сухом диэтиловом эфире (схема 35, метод А).^[345] Недавно фосфин **19** и его оксид **20** были синтезированы с использованием следующих многоэтапных процедур: синтез α -пиколиллития из α -пиколина и $n\text{-BuLi}$; синтез α -пиколилтриметилсилана из α -пиколиллития и Me_3SiCl ; синтез фосфина **19** из α -пиколилтриметилсилана и PCl_3 при -78°C ; окисление фосфина **19** H_2O_2 с получением трис(2-пиколил)фосфиноксида (**20**) (схема 35, метод В):^[306, 330]

Схема 35. Известные методы синтеза трис(2-пиколил)фосфиноксида

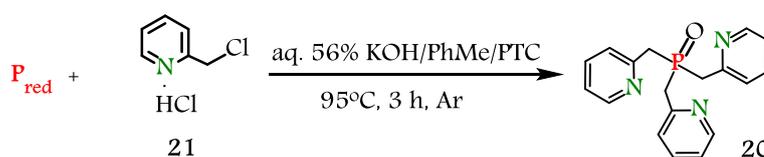


²² В английской версии «ligation», но по русски также может использоваться термин «лигандирование».

Здесь мы сообщаем о методе, не содержащем PCl_3 и металлоорганических соединений, синтеза трис(2-пиколил)фосфиноксида из красного фосфора и 2-пиколилхлорида, получаемого *in situ* из коммерчески доступного гидрохлорида 2-(хлорметил)пиридина,²³ в условиях межфазного катализа (схема 35).

Было обнаружено, что красный фосфор реагирует с 2-(хлорметил)пиридин гидрохлоридом (21) в суперосновной системе $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{толуол}/\text{межфазный катализатор}$ в мягких условиях с образованием трис(2-пиколил)фосфиноксида (20) в качестве основного продукта (Таблица 9).

Таблица 9. Синтез трис(2-пиколил)фосфиноксида из красного фосфора в условиях МФК^а



№ оп.	Т, °С	МФКат	МФКат, ммоль	Выход 20 ^б (%)
1	95	ТЭБАХ	1	50
2	95	-	-	7
3 ^в	95	ТЭБАХ	1	36
4	95	ДБ18К6	1	2
5	95	ПЭГ-1000	1	10 ^г
6	95	Et_4NCl	1	12 ^г
7	95	Bu_4NBr	1	20 ^г
8	95	Ph_4PBr	1	12 ^г
9	95	ТЭБАХ	0.5	31
10	95	ТЭБАХ	5	20
11 ^д	90	ТЭБАХ	1	36
12	65	ТЭБАХ	1	27

а) Реагенты и условия: гидрохлорид 21 (6 ммоль), P_{red} (64 ммоль), $\text{KOH} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (120 ммоль), H_2O (222 ммоль), PhMe (20 мл).

б) Выделенный выход

в) гидрохлорид 21 добавлялся 3 порциями в течение 30 мин

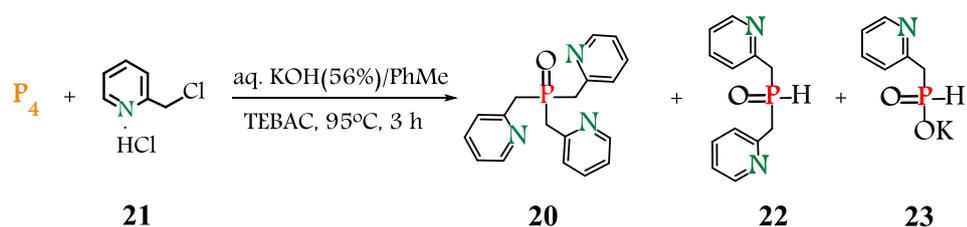
г) определен с помощью спектроскопии ЯМР ^{31}P

д) гидрохлорид 21 добавлялся по каплям в течение 1 ч.

²³ 2-пиколилхлорид достаточно легко (без катализатора) может превращаться в полициклические соединения и соли межмолекулярного пиридиния,^[346] тогда как гидрохлорид 2-(хлорметил)пиридина стабилен при обычных условиях хранения.

Наилучший выход (50%) был достигнут при нагревании реакционной смеси при 95°C в течение 3 ч с использованием ТЭБАХ в качестве МФКат (таблица 9, оп. 1).^[347] Среди продуктов реакции бис(2-пиколил)бензилфосфиноксид также был обнаружен (идентифицирован масс-спектрометрией и ЯМР ³¹P) в небольших количествах, т. е. в реакции фосфинилирования участвует ТЭБАХ, наряду с гидрохлоридом **21**. В отсутствие МФКат, а также в присутствии дибензо-18-краун-6, ПЭГ-1000 и галогенидов аммония или фосфония выход целевого фосфиноксида **20** заметно снижается (таблица 9, оп. 2, 4-8). Реакция, проводимая при 65°C, также протекала с более низким выходом (таблица 9, оп. 12).

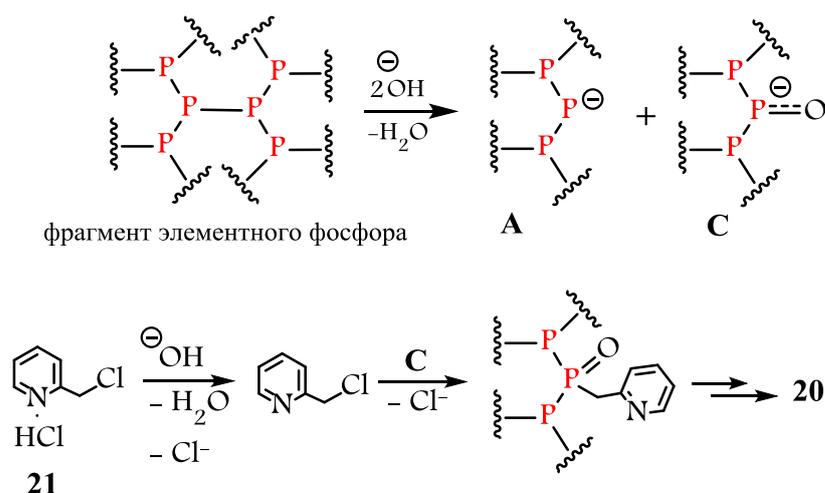
Схема 36. Реакция белого фосфора с гидрохлоридом **21**



Белый фосфор реагирует с гидрохлоридом **21** с образованием, кроме фосфиноксида **20**, двух дополнительных фосфорсодержащих соединений, предположительно, вторичного фосфиноксида **22** и фосфината калия **23** (идентифицировано данными ЯМР ³¹P). Спектр ЯМР ³¹P реакционной смеси содержал три сигнала при 42,2 м.д. (**3**), 31,33 (д, $J_{PH} = 492$ Гц) (**22**) и 21,04 (д, $J_{PH} = 559$ Гц) (**23**). Молярное соотношение соединений **20** : **22** : **23** составляло 9: 4: 1, а их суммарный выход составлял 34%.

В исследуемых условиях (таблица 9, схема 36) трис(2-пиколил)фосфин **19** не был обнаружен в реакционной смеси (ЯМР ³¹P). Этот факт свидетельствует о том, что фосфорилирование происходит по известному пути^[4] с участием полифосфинит анионов типа **A**, генерируемого при разрыве связи P-P в сетки красного или в молекуле белого фосфора под действием активированного гидроксид аниона (схема 37). Фосфинит-анион **A** дополнительно взаимодействует с 2-пиколилхлоридом, образующимся *in situ* из гидрохлорида **21** и KOH, с образованием фосфиноксида **20** (схема 37).

Схема 37. Вероятный механизм образования фосфиноксида **20** из гидрохлорида **21** и элементарного фосфора



Молекулярная структура и межмолекулярные взаимодействия в твердом состоянии изучены методом рентгеноструктурного анализа монокристалла соединения **20** (рис. 3). Данные кристаллов, сбор данных и детализация структуры приведены в таблице Приложения 1.



Рисунок 3. Молекулярная структура соединения **20**. Избранные длины связей [Å] и валентные углы [°]: P(1)-O(1) 1.490(3), P(1)-C(4) 1.814(3), C(6)-C(1) 1.347(9), C(6)-C(5) 1.396(7), C(2)-C(1) 1.330(8), C(2)-N(1) 1.346(5), N(1)-C(3) 1.314(4), C(3)-C(5) 1.380(6), C(3)-C(4) 1.504(4), O1-P1-C4 114.5(1), C4-P1-C4 104.0(1), C1-C6-C5 119.8(5), C1-C2-N1 125.2(4), C2-C1-C6 117.2(4), C3-N1-C2 118.1(4), N1-C3-C5 120.6(4), N1-C3-C4 118.4(3), C5-C3-C4 121.0(3).

Согласно рентгеновским данным, соединение **20** кристаллизуется в тригональной пространственной группе R3. В противоположность этому было показано,^[330] что трис(2-пиколил)фосфиноксид может образовывать два разных полиморфа: первый в тригональной пространственной группе R3 и второй в моноклинной пространственной группе P21/n. В соединении **20** фрагмент P=O лежит на тройной оси, а одна треть молекулы находится в асимметричной элементарной ячейке. Следует отметить, что другие структурные аналоги

соединения **20**, такие как трибензилфосфиноксид и трис(α -метилбензил)фосфиноксид, также кристаллизуются в тригональной пространственной группе R3.^[348-349] Атомные расстояния и углы связи в соединении **20** близки к тем ранее найденным для вышеуказанных третичных фосфиноксидов.^[330, 348-349] Углы O-P-C и C-P-C в соединении **20** составляют 114,5° и 104° соответственно.

В кристаллическом состоянии молекулы соединения **20** образуют пакеты между соседними молекулами, соединенными тремя водородными связями (P=O \cdots HC длиной 2,59 Å), что на 0,01 Å короче, чем в ранее описанной кристаллической структуре трис(2-пиколила)фосфиноксида (рис. 4).^[330]

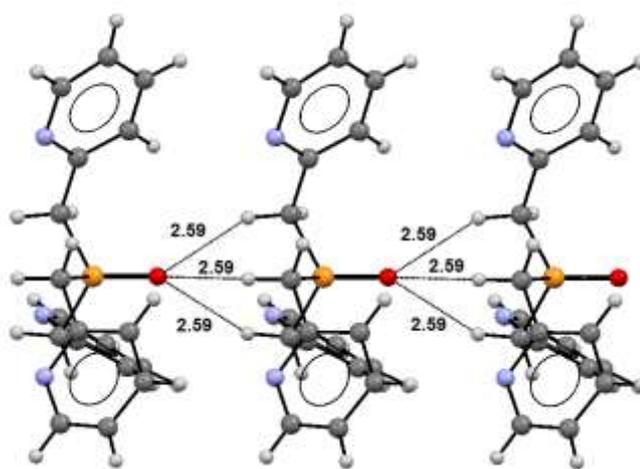


Рисунок 4. P=O \cdots H-C водородные связи в кристаллической структуре оксида фосфина **20**

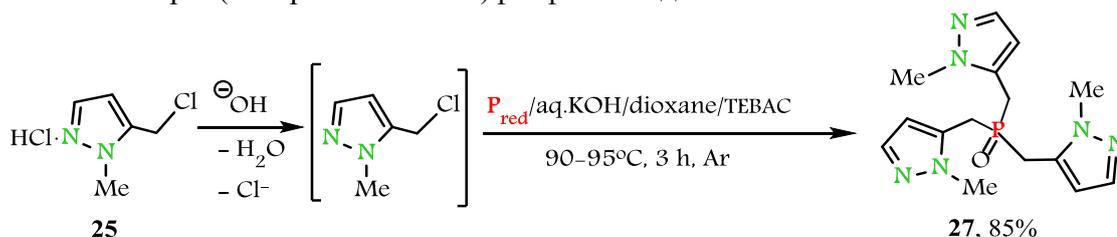
Прямое фосфинилирование 2-пиколилхлорида красным фосфором представляет собой удобную альтернативу известному многостадийному синтезу трис(2-пиколил)фосфиноксида с использованием хлоридов фосфора.^[306, 330] Результаты потенциально открывают новые горизонты для широкого применения этого полидентатного лиганда для конструирования многоцелевых металлокомплексов.

1.1.1.4.2. Фосфорилирование хлорметилпиразолов

Впервые реализована реакция 4- или 5-(хлорметил)-1-метил-1*H*-пиразолов (**24** и **25**) и 1-(хлорметил)-3,5-диметил-1*H*-пиразола (**26**) (генерируются *in situ* из их гидрохлоридов под действием водного гидроксида калия) с элементарным фосфором, протекающая при нагревании (90-95°C) реагентов в сверхосновной системе KOH/H₂O/органический растворитель (диоксан или толуол)/катализатор межфазного переноса (ТЭБАХ) в инертной атмосфере и приводящая к образованию связи C_{sp3}-P(O).

Эксперименты показали, что пиразол **25** взаимодействует с красным фосфором при нагревании (90–95°C, 3 ч, ТЭБАХ, аргон) в двухфазной жидкой системе 50%-ный водный раствор КОН/диоксан, образуя трис(5-пиразолилметил)фосфиноксид **27** с выходом 85% (схема 38). В аналогичных условиях (но при использовании в качестве органического растворителя толуола вместо диоксана) из пиразола **25** и красного фосфора был синтезирован с выходом 35% фосфиноксид **27**.

Схема 38. Синтез трис(5-пиразолилметил)фосфиноксида **27**



Реакция пиразолов **24** и **26** с красным фосфором в тех же условиях (90–95°C, 3 ч, Ar) в двухфазной жидкой системе 50%-ный водный раствор КОН/диоксан/ТЭБАХ, приводит к образованию вторичных фосфиноксидов: ди(4-пиразолилметил)фосфиноксида (**28**, выход 7%) и ди(1-метил)-3,5-диметил-1*H*-пиразолфосфиноксида (**29**, выход 8%) (схема 39 и 40).

Схема 39. Реакция красного фосфора с 4-пиразолилметилхлоридом

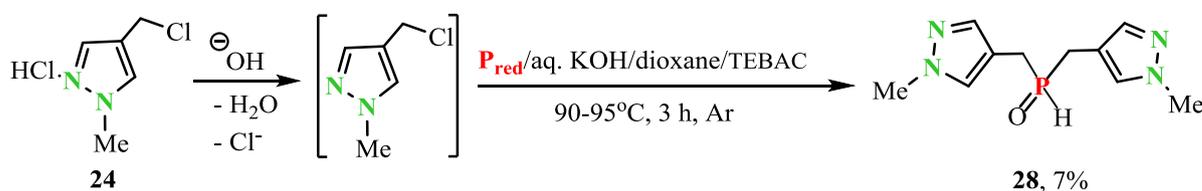
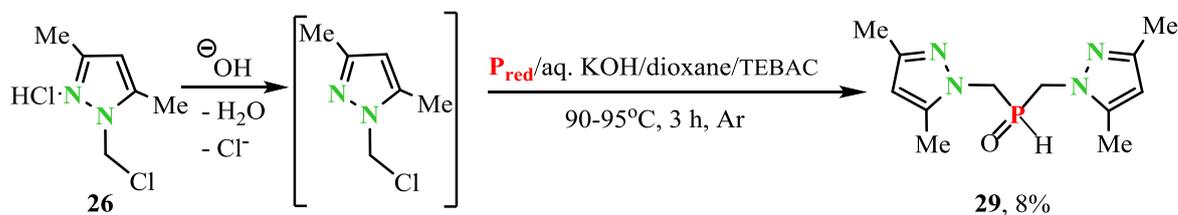


Схема 40. Реакция красного фосфора с 3,5-диметил-пиразолил-(1-метилхлоридом)



Основным процессом в этих условиях является гидролиз исходных хлорметилпиразолов, приводящий к образованию соответствующих гидроксиметилпиразолов (до 85%).

Несмотря на то, что фосфинилирование пиразолов **24–26** реализуется в инертной атмосфере, вторичные и третичные фосфины не были обнаружены в реакционной смеси (данные ЯМР ^{31}P). Этот факт позволяют предположить, что изученные реакции протекают с участием полифосфинит-анионов **В**, генерируемых из красного фосфора под действием сверхоснования^[350] (см. схему 3).

Таким образом, впервые реализована реакция прямого фосфорилирования 4- или 5-(хлорметил)-1-метил-1*H*-пиразолов и 1-(хлорметил)-3,5-диметил-1*H*-пиразола красным фосфором в доступной сверхосновной системе, открывшая удобный подход к синтезу важных функциональных третичных фосфиноксидов с пиразольными заместителями. Насколько нам известно, полученные вторичные и третичный фосфиноксиды **27–29** в литературе не описаны.

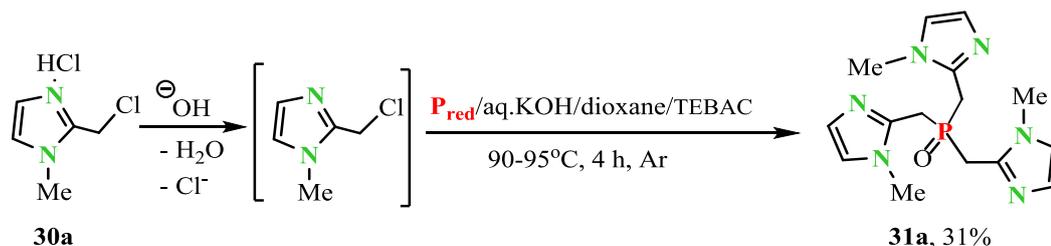
Синтезированный в работе трис(5-пиразолилметил)фосфиноксид **27** исследован на биологическую активность (результаты приведены в разделе 4.3.16). Исследования показали, что соединение **27** проявил высокую антибактериальную активность по отношению к тестовым грам-положительным микроорганизмам *Enterococcus durans* (микроорганизм, по свойствам и таксономической принадлежности близкий к *Staphylococcus aureus*) и *Bacillus subtilis* (споровый грам-положительный микроорганизм). Минимальная ингибирующая концентрация тестируемого пиразола **27** составляет 15.1 мкг/мл для *Enterococcus durans*, и – 62.5 мкг/мл по отношению к *Bacillus subtilis*. Антимикробная активность в отношении *Escherichia coli* умеренная. Рекомендовано проверить активность соединения **27** относительно госпитальных штаммов (особенно это касается MRSA-стафилококка).

1.1.1.4.3. Фосфорилирование хлорметилимидазолов

Впервые реализована реакция 1-метил- (**30a**) и 1-винил-2-хлорметилимидазолов (**31b**) (генерируются *in situ* из их гидрохлоридов под действием водного гидроксида калия) с элементарным фосфором, протекающая при нагревании (65–95°C) реагентов в сверхосновной системе $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$ /органический растворитель (диоксан или толуол)/катализатор межфазного переноса (ТЭБАХ) в инертной атмосфере и приводящая к образованию связи $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-P}(\text{O})$.

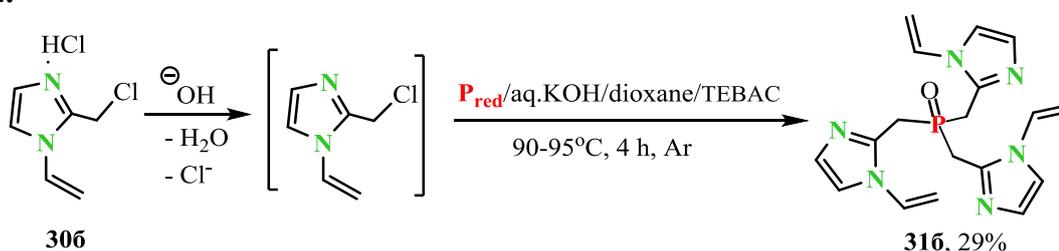
Эксперименты показали, что хлорметилимидазол **30a** реагирует с красным фосфором при нагревании (90–95°C, 4 ч, ТЭБАХ, Ar) в двухфазной жидкой системе 60%-ный водный раствор KOH /диоксан, образуя трис(2-имидазолилметил)фосфиноксид **31a** с выходом 31% (схема 41).

Схема 41.



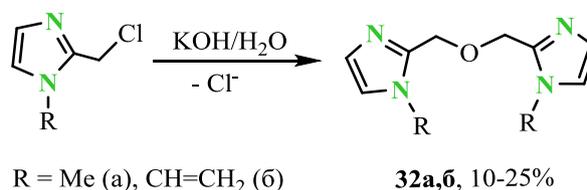
В аналогичных условиях (но при использовании в качестве органического растворителя толуола вместо диоксана) из хлорметилимидазола **30б** и красного фосфора был синтезирован с выходом 29% соответствующий трис(2-имидазолилметил)фосфиноксид **31б** (схема 42).

Схема 42.



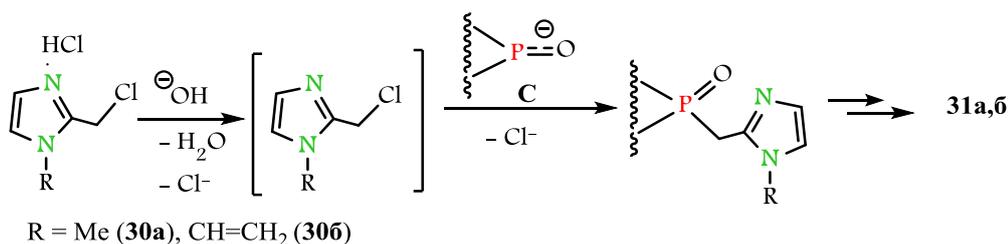
В разработанных условиях (схемы 41 и 42) наряду с целевыми фосфиноксидами **31** образуются также соответствующие эфиры 1-метил- и 1-винилимидазолов **32а,б** – продукты щелочного гидролиза и дегидрохлорирования исходных 2-хлорметилимидазолов (Схема 43).

Схема 43.



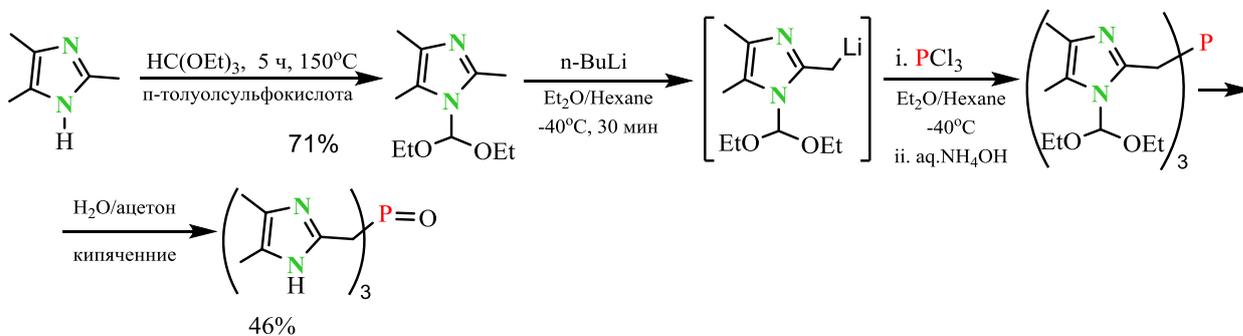
Несмотря на то, что фосфинилирование указанных 2-хлорметилимидазолов реализуется в инертной атмосфере, трис(имидазолилметил)фосфины не были обнаружены в реакционных смесях (данные ЯМР ^{31}P). Этот факт позволяют предположить, что изученные реакции протекают с участием полифосфинит-анионов **В**, генерируемых из красного фосфора под действием сверхоснования^[350] (схема 44).

Схема 44.



Насколько нам известно, синтезированные трис(имидазолилметил)фосфиноксиды **31a,b** в литературе не описаны. В то же время известен многостадийный метод синтеза подобных соединений, предполагающий использование токсичных и неудобных в обращении галогенидов фосфора и металлоорганических соединений ^[351] (схема 45).

Схема 45.



Таким образом, впервые реализована реакция прямого фосфорилирования 1-метил- и 1-винил-2-хлорметилимидазолов красным фосфором в доступной сверхосновной системе, открывающая удобный подход к синтезу важных функциональных третичных фосфиноксидов с имидазольными заместителями.

1.2. Фосфорилирование электрофилов элементарным фосфором в суперосновных системах типа МОН/полярный апротонный комплексобразующий растворитель (ПАКР)

1.2.1. Арил- и гетарилгалогениды в реакциях с элементарным фосфором

1.2.1.1. Арилгалогениды в реакциях ароматического нуклеофильного замещения (S_NAr) в системе элементарный фосфор/КОН/ПАКР

Триарилфосфины (Ar_3P), особенно Ph_3P ,^[352] являются наиболее распространенными органическими фосфинами, которые представляют первостепенный интерес для синтетической химии,^[353-356] катализа,^[357-358] биомедицины^[359-362] и высокотехнологичных материалов,^[363-364] оптоэлектроники,^[365-369] солнечных батарей,^[370-373] металлоорганических сополимеров,^[374] и т. д. Среди наиболее известных реакций, где используется Ph_3P можно назвать реакции Витига,^[375-380] Хорнера-Водсворта-Эмонса,^[381] Мицунобу,^[382-383] Штаудингера,^[353, 384] Апеля,^[357, 385] Раухут-Курьера,^[386] а среди реагентов наиболее популярных: реагент Страйкера,^[387] Уилкинсона,^[388-389] катализаторы Граббса. А получаемый в большинстве этих реакций Ph_3PO можно легко отделить^[390] и восстановить до Ph_3P .^[391-392]

Промышленный синтез Ph_3P включает взаимодействие PCl_3 с расплавленным натрием и фенилгалогенидами при 200°C, нагревая реагенты в инертном растворителе или в присутствии катализатора.^[22, 42, 52] Так фирма BASF производит его по данному методу используя ДАК.^[393] Другим путем к Ph_3P является реакция PCl_3 ^[394-395] или $(PhO)_3P$ ^[396-397] с галогенидами фенилмагния в Et_2O или тетрагидрофуране.^[398-401] Также известен способ, основанный на реакции PCl_3 с литированными бензолами (фенилгалогениды + $n-BuLi$).^[402] Еще один из промышленных способов получения Ph_3P заключается во взаимодействии PCl_3 с $PhCl$ или просто бензолом в присутствии $AlCl_3$ (или порошка Al) при 180–200°C.^[403]

Схема 46. Промышленный и полупромышленный способ получения Ph_3P

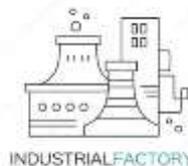
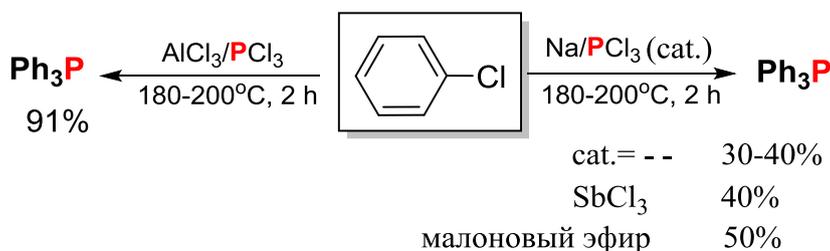
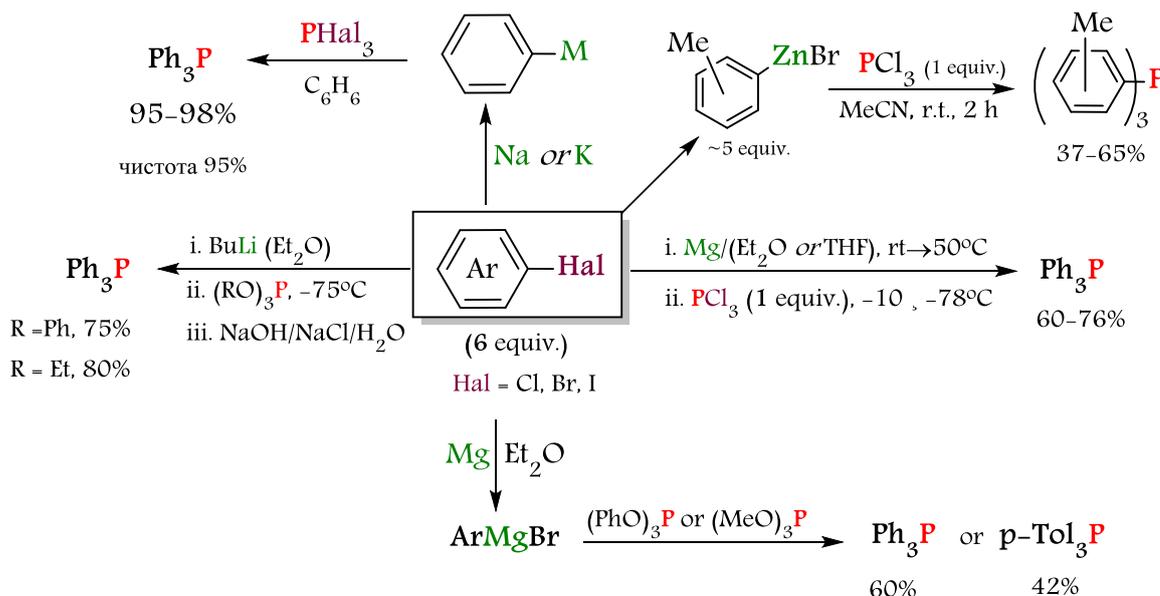


Схема 47. Лабораторные способы получения Ar_3P



Еще один промышленный путь используемый компаниями M&T, Atochem и Hokko для получения триарил(и не только) фосфинов основан на использовании соответствующих реагентов Гриньяра.^[404-405]

Схема 48.



R = Ph, Tol, Cy, Bu, Oct etc.

С другой стороны, у процесса Гриньяра есть потенциальная проблема загрязнения из-за побочных продуктов солей магния, что означает дополнительные затраты.

Теперь все эти синтезы Ph_3P , основанные на PCl_3 , воспринимаются как недружественные для окружающей среды,^[406] которые крайне желательно заменить более экологичными подходами, в частности, с использованием элементарного фосфора. Синяшин и соавторами показали, что Ph_3P может быть синтезирован электрохимически с выходом 20–60% из белого фосфора (P_4) и PhBr или PhI при 25–50°C в присутствии Ni-комплексов с применением растворимых металлических анодов (Zn, Al, Mg) и DMF или MeCN в качестве растворителей.^[7, 407-410] В качестве катода используют платиновый, никелевый или стеклоуглеродный, фоновая соль – Et_4BF_4 .

Схема 49. Электрохимический способ получения Ph_3P (Ph_3PO) на основе PCl_3 .

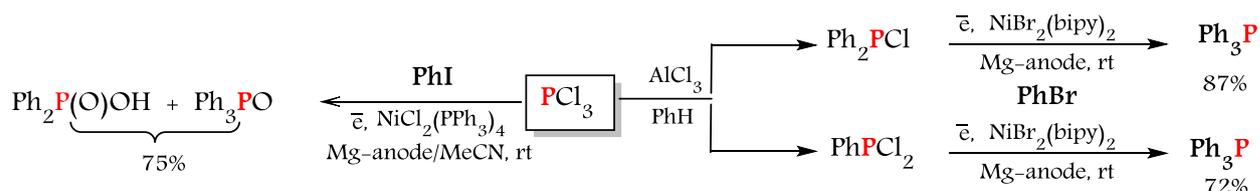
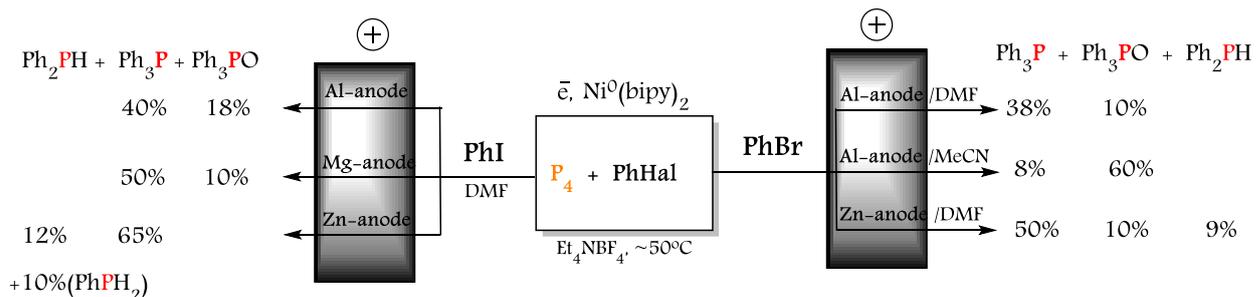
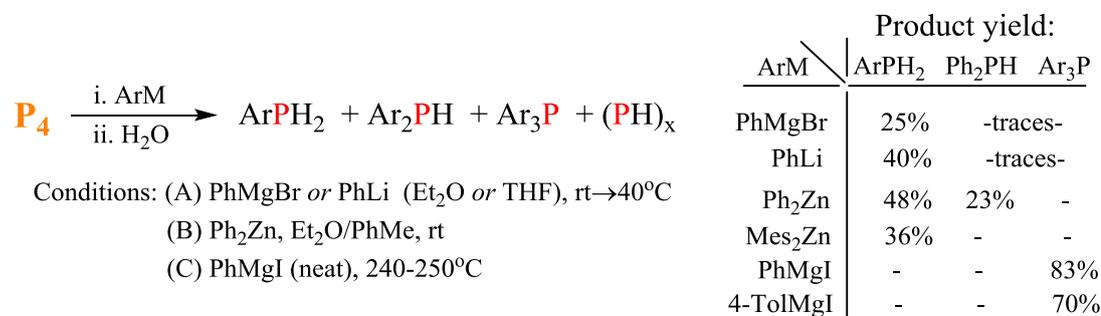


Схема 50. Реакции белого фосфора с арилгалогенидами в электрохимической ячейке



Раухут М.М.^[411-412] Кабачник М.И.^[413] и Синяшин О.Г.^[414] в своих работах показали, что из белого фосфора и реагентов Гриньяра (или других металлоорганических соединений) можно получать первичные, вторичные и третичный фосфины в зависимости от условий реакции:

Схема 51. Арилирование белого фосфора металлоорганическими соединениями

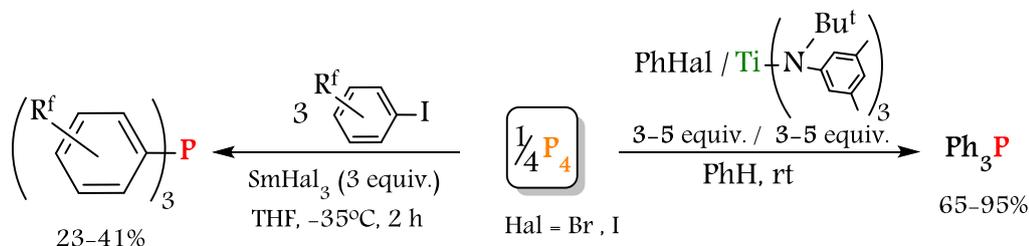


Если использовать условия А, то основным продуктом будет первичный фосфин, а в качестве побочных продуктов образуются незначительные количества вторичных и третичных фосфинов вместе с желтыми осадками полифосфинов. Тогда как Синяшин О. Г. улучшил показатели фосфинов используя цинкорганические соединения *in situ* получаемые из реагента Гриньяра (метод В). Если нагревать реагенты Гриньяра (полученных их арилиодидов!) без растворителя при высоких температурах, то можно будет получать триарилфосфины с хорошими выходами (метод С).

Согласно^[415] Ph_3P был синтезирован с хорошим выходом из P_4 , наноразмерного композита металл/графит калия и PhI в PhMe . Белый фосфор также использовали для синтеза Ph_3P с

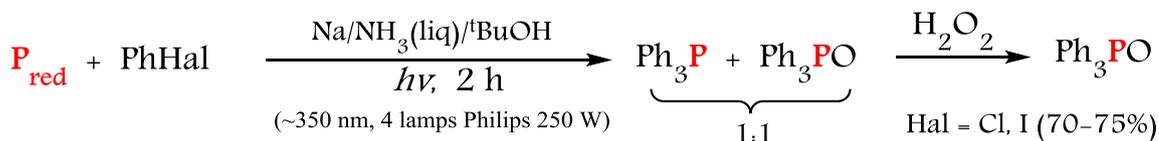
использованием фенилгалогенидов (3–5 эквив.) и сложных Ti-комплексов (Ti[NAr(^tBu)]₃, 3–5 эквив.).^[416] Недавно опубликован способ хемоселективного фосфинирования фторалкилариодидов белым фосфором с использованием галогенидов самария в качестве восстановителя.^[417]

Схема 52. Реакции белого фосфора с арилгалогенидами и металлоорганическими соединениями



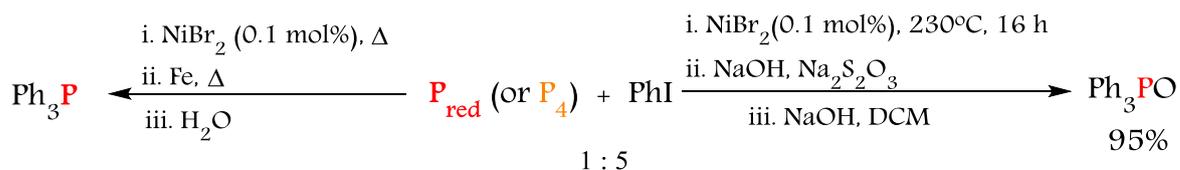
Тем не менее, до сих пор красный фосфор практически не использовался в качестве исходной платформы для синтеза триарилфосфинов. Правда в 1984 году Борнансини, Алонсо и Росси синтезировали Ph₃P (выход 80%) из PhI в условиях S_{RN}1 реакции (система P_{red}/Na/^tBuOH/NH₃(liq.), УФ-облучение (350 нм)),^[418] но в дальнейшем эти находки не получили развития. Непонятно только, что мешало авторам разделить Ph₃P и Ph₃PO, ведь Ph₃P куда более востребован.

Схема 53. Синтез Ph₃P из красного фосфора и йодбензола в условиях S_{RN}1 реакции



Cristau сообщил,^[419] что нагревание (230°C, 16 ч) PhI с красным фосфором в присутствии NiBr₂ и железных опилок привело к Ph₃P (выход не указан). Хотя Ph₃PO был выделен с 95% выходом.

Схема 54. Ni-катализируемая реакция элементарного фосфора с йодбензолом



В 2000–2001 г. Dressick показал, что функционализированные фторбензолы, обладающие EWG-группами (электроноакцепторные) в пара- и редко в мета-положении,

способны реагировать с красным фосфором в системе $\text{Li}/^t\text{BuOH}/\text{NH}_3(\text{liq.})$, и давать соответствующие функционализированные Ar_3P с 37–60% выходом.^[420–421]

Схема 55. Реакции красного фосфора с активированными арилфторидами

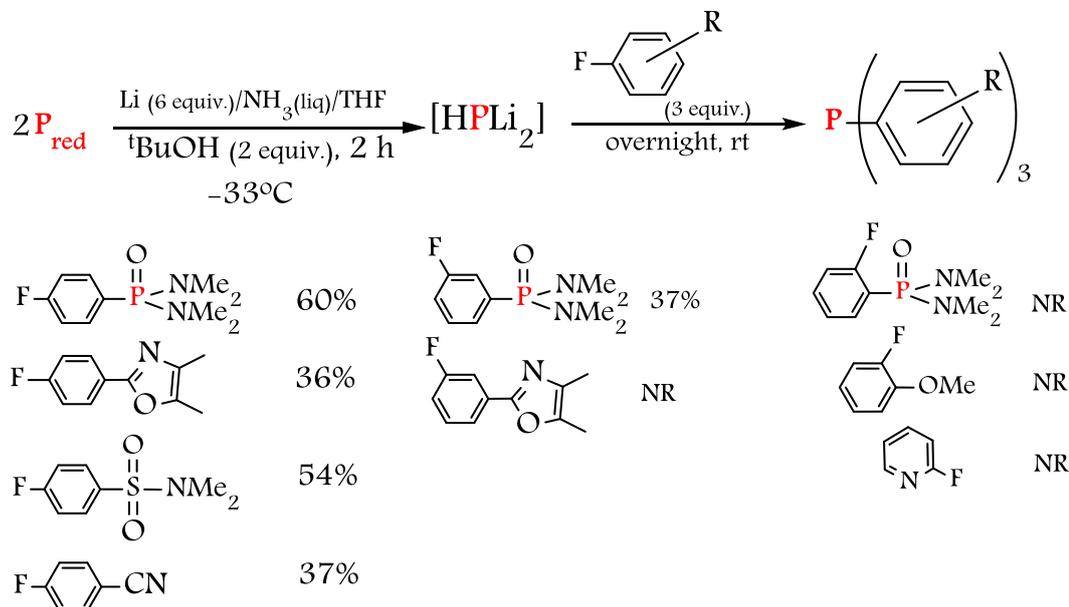
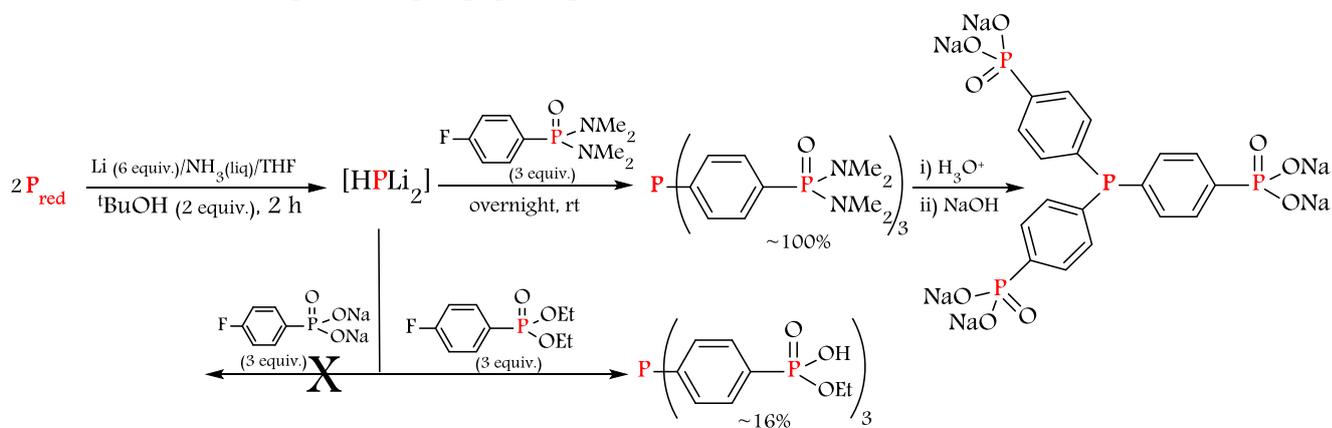


Схема 56. Реакции красного фосфора с арилгалогенидами



Им было установлено, что в эту реакцию фторбензолы с заместителями в орто-положении не вступают.

В последние десятилетия мы систематически развивали синтез фосфорорганических соединений (фосфины, фосфиноксиды, фосфиновые и фосфоновые кислоты) с использованием красного фосфора и различных электрофилов в многофазных суперосновных системах типа KOH/DMSO (или HMPA) или в условиях межфазного катализа ($\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{органический растворитель}/\text{межфазный катализатор}$).^[4, 184, 422] Среди электрофилов были использованы ацетилены,^[4, 184, 422] алкены,^[423–427] различные органические галогениды.^[112–113, 184, 350, 422] Однако фенилгалогениды^[113] оказались полностью инертным по отношению к полифосфид-

Как видно из [таблицы 10](#), основными факторами, влияющими на выход триарилфосфосфина, являются природа полярного комплексообразующего растворителя (L) в качестве лиганда сверхосновной системы (KOH/L) и структура арилгалогенидов, главным образом природа галогена. Наилучшие выходы (51–74%) трифенил- ([34a](#)), тритолил- ([34b,c](#)) и тринафтилфосфинов ([34f,g](#)) были получены при проведении реакции в суперосновной системе KOH/NMP с соответствующими арилфторидами ([Таблица 10, оп. 2, 17, 19, 24, 25 и 29](#)). Близкие результаты для тех же арилфторидов были получены, когда реакцию проводили в суперосновной системе KOH/НМРА, выход составлял 54–70% ([Таблица 10, оп. 5, 18, 20, 26, 30](#)). Ввиду неблагоприятных физиологических свойств НМРА в качестве растворителя,^[433–435] следует выбрать систему KOH/NMP. Стоит отметить, что в системе KOH/НМРА наблюдался наиболее значительный экзотермический эффект (132–180°C), что может оказать негативное влияние на расширение этого протокола. Удивительно, но система KOH/DMSO, которая ранее наиболее часто использовалась для синтеза фосфинов и фосфиноксидов на основе P_{red} ,^[4, 422] в этом случае оказалась хуже: выход Ph_3P из PhF составлял только 41%, т.е. на 33% ниже, чем в системе KOH/NMP ([Таблица 10, оп. 2 vs. 3](#)). Кроме того, эта реакция была осложнена побочным метилированием промежуточных дифенилполифосфидных частиц ([Таблица 10, оп. 3](#)), что привело к образованию Ph_2PMe (выход $\sim 10\%$). В экспериментах с $PhCl$ и $PhBr$ наблюдалось такое же метилирование, выход Ph_2PMe составлял 9% и 1% соответственно ([Таблица 10, оп. 7 и 10](#)). В некоторых экспериментах метилфенилсульфид, $MeSPh$, также был обнаружен с выходом $\sim 1\%$ ([Таблица 10, оп. 3, 7](#)), что (вместе с вышеописанным метилированием) указывает на незначительное восстановительное разрушение DMSO.²⁴ Это также подтверждается обнаружением Ph_2PSMe (выход $\sim 5\%$) в синтезе Ph_3P из $PhBr$ ([Таблица 10, оп. 14](#)). В тех же условиях в сульфолане процесс протекал без экзотермического эффекта (100–120°C), что приводило к выходу Ph_3P только 34%, хотя и не содержало никаких загрязнений ([Таблица 10, оп. 4](#)). Этот эксперимент еще раз показывает, что тепловой удар действительно необходим для получения хорошего выхода Ph_3P . Обратите внимание, что ДМФА оказался абсолютно недостаточным лигандом для KOH, чтобы стимулировать синтез Ph_3P : в реакционной смеси были обнаружены только следы первичного фенил- и вторичного дифенилфосфинов ([Таблица 10, оп. 1](#)). Очевидно, что в этом случае происходит глубокий щелочной сольволиз ДМФА в виде алифатического амида. Ключевая роль в активации элементного фосфора в этой окислительно-восстановительной реакции и полифосфид-анионах, генерируемых из P_{red} , принадлежит

²⁴ ДМСО известен своим метилирующим и тиометилирующим свойством органических субстратов. Shatruk при расщеплении красного фосфора этилатом калия в ДМСО (189°C) также наблюдал образование значительных количеств P_4CH_4 , что связывал с разрушением ДМСО под действием основания.^[186]

катиону металла суперосновной среды, что следует из резкого снижения выхода Ph_3P с 69 до 6% при замене системы KOH/HMPA на NaOH/HMPA .

Экспериментальным фактом, связанным с механизмом синтеза, является значительная потеря выхода Ar_3P , когда реакция проводилась в присутствии акцепторов радикалов. Например, с 5 мол.% гидрохинона или TEMPO (2,2,6,6-тетраметилпиперидинилоксил) в системе KOH/NMP (другие условия, как показано в Таблица 10, оп. 2), выход Ph_3P снизился с 74% до 39 и 52% соответственно, что подразумевает вовлечение в процесс промежуточных свободных радикалов. Тем не менее, в темноте реакция протекает с той же эффективностью, что не показывает вклада стадии инициации светом. Эти опыты показывают, что наравне с основным $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ процессом может протекать и с $\text{S}_{\text{RN}}1$ процесс, но гораздо в меньшей степени.

Очень сильное влияние на выход Ph_3P оказывает природа атома галогена в бензольном кольце. В наилучших условиях (KOH/NMP) самый высокий выход был достигнут в случае фторбензола (74%), в то время как для хлор-, бром- и йодо-аналогов выход Ph_3P резко падает: 36, 9 и 0%, соответственно (Таблица 10, оп. 6, 13). Этот факт хорошо согласуется с общей закономерностью ароматического нуклеофильного замещения ($\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$), что атом фтора в ароматическом кольце подвергается нуклеофильному ароматическому замещению намного быстрее, чем другие галогены.^[436]

С практической точки зрения наиболее привлекательными субстратами являются арилхлориды как доступные и недорогие (хлорбензол,^[207] 1-хлорнафталин,^[223] являются промышленными многотонажными продуктами, 2-хлорнафталин^[223] – побочный продукт при промышленном производстве 1-хлорнафталина), однако наши попытки улучшить выходы соответствующих триарилфосфинов с помощью хлораренов не были достаточно успешными (Таблица 10, оп. 6-12, 16, 21, 28).

Затем было изучено влияние ароматического фрагмента арилфторидов на выход Ar_3P . Арилфториды были выбраны потому, что PhF обеспечивал наилучшие выходы Ph_3P .

Как следует из таблицы 10, метильные заместители в бензольном кольце уменьшают выход три(толил)фосфинов **34b,c**, которые для 3- и 4-толилфторидов (в системе KOH/NMP) составляют 59% и 51% (Таблица 10, оп. 17, 19). В случае 2-толилфторида (**33h**) соответствующий три(2-толил)фосфин (**34d**) выделили только с выходом 19% (Таблица 10, оп. 22) вместе с ди(2-толил)фосфином (выход 15%). Последний результат является единственным примером синтеза вторичного фосфина в этой реакции, который обычно приводит к образованию исключительно третичных фосфинов. Наблюдаемое снижение выхода триарилфосфина по сравнению с Ph_3P является ожидаемым результатом отрицательного влияния электронодонорного метильного заместителя на ароматическое нуклеофильное замещение, которое дополнительно усугубляется стерическим экранированием для

- Примечание.** а) Условия реакции: мольное соотношение ArX (75 ммоль) : P_{red} : KOH·0.5H₂O = 1 : 1.3 : 5.13; L (40 мл), Ar.
 б) в скобках дан экзотермический пик.
 в) Выход выделенного продукта (в скобках указан выход продукта, рассчитанный на вступивший в реакцию ArX).
 г) Также были выделены Ph₂PMe (10%) и PhSMe (~1%).
 д) Также были выделены Ph₂PMe (~9%) и PhSMe (~1%).
 е) Мольное соотношение ArX (75 ммоль) : P_{red} : KOH·0.5H₂O = 1 : 1 : 3.85
 ж) Фиксированная температура
 з) Мольное соотношение ArX (75 ммоль) : P_{red} : KOH·0.5H₂O = 1 : 1,5 : 3,85
 и) Также были выделены Ph₂PMe (~3%) и Ph₂PEt (~2%).
 к) Также образуются Ph₂PSMe (5.3%) и Ph₂PMe (~1%).
 л) Мольное соотношение ArX : P_{red} : KOH·0.5H₂O = 1 : 2.8 : 8.7
 м) Также 2-Tol₂PH образуется в мольном соотношении ~ 1:1 (выделен как фосфиноксид **34h** с выходом 15%).

2-толилфторида. Аналогичная закономерность имеет место и для системы KOH/НМРА, в которой 2-толилфторид вообще не давал три(2-толил)фосфина **34d** (Таблица 10, оп. 23).

В соответствии с предполагаемым механизмом реакции в качестве ароматического нуклеофильного замещения были получены отрицательные результаты для таких π-электронодонорных заместителей, как амино- (3-, 4-), метокси- (3-, 4-), 4-хлор- и 3-бром в бензольном кольце: только следы вторичных фосфинов были обнаружены (ЯМР ³¹P) в реакционной смеси для этих фторароматических соединений.²⁵ Необычно, но даже электроноакцепторные заместители (CF₃, CN, COOH) не дают продуктов реакции, скорее всего из-за побочных процессов гидролиза последних (см. схему 58). 2-Фторпиридин (pKa = -0,44) и 3-фторпиридин (pKa = 2,97) оказались слишком кислыми, и похоже, что они неустойчивы в суперосновных системах.

Небольшой выход третичного фосфина **34e**, полученного из 4-фторбензамида (**33i**), несмотря на электроноакцепторный заместитель (H₂NCO) в бензольном кольце (30%), вероятно, вызван частичным разложением амидной функции под действием активного гидроксида и полифосфид-анионов (Таблица 10, оп. 24).

Удивительно хорошие выходы соответствующих третичных фосфинов **34f**, **34g** были получены из 1- (**33j**) и 2-фторнафталинов (**33i**)²⁶ (67 и 60% в KOH/NMP или 70 и 54% в системе KOH/НМРА), несмотря на их очевидное стерическое затруднение; поэтому в этих случаях загрузку P_{red} и KOH необходимо было увеличить примерно вдвое (Таблица 10, оп. 25 и 29). Примечательно, что 1-фторнафталин, в котором атом фтора защищен наиболее стерически, чем в его 2-изомере **33i**,²⁷ обеспечивает более высокий выход целевого фосфина **34f**. 1-Хлорнафталин в системе KOH/НМРА дает уже гораздо более низкий выход **34f** – 24% (40% – с учетом конверсии **33k**). 1-Бромнафталин (**33m**) реагирует с фосфид и полифосфид анионами

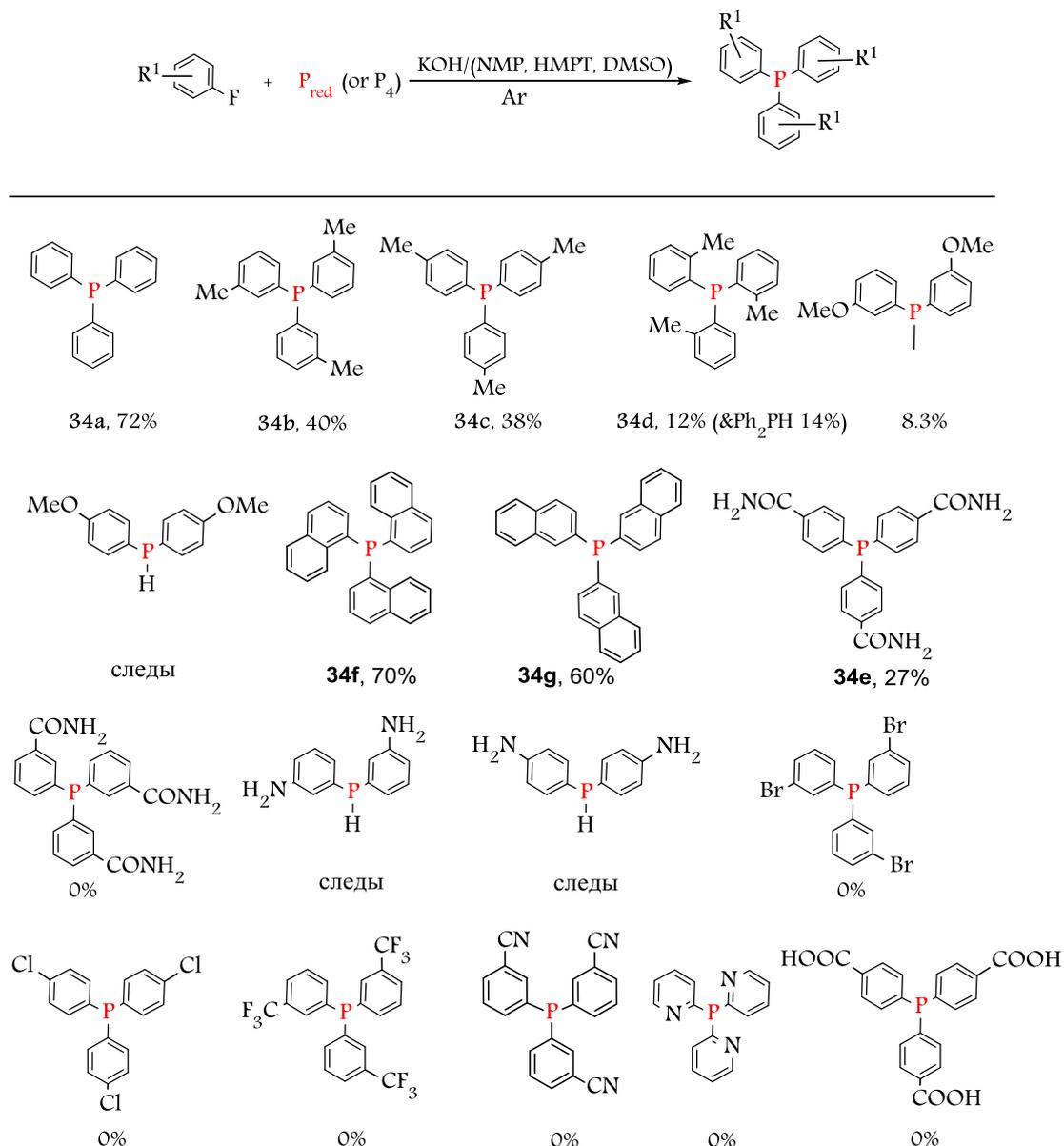
²⁵ В тоже время известны данные о взаимодействии NH-нуклеофилов с фторбромбензолами в суперосновной системе KOH/DMFA при 150°C, протекающая по атому фтора [437].

²⁶ 1-фтор- и 2-фторнафталины получали из соответствующих аминов по реакции Шимана (см. Экспериментальную часть)

²⁷ Данных по три(2-нафтил)фосфину и его производным во много раз меньше,^[438-439] чем для 1-изомера.

уже немного по другому (см. раздел 1.2.1.3.) и дает третичный фосфин **34f** лишь с выходом 5–12% (10–25% с учетом конверсии **33k**).

Схема 58. Скрининг реакции красного фосфора с арилфторидами.



Следует подчеркнуть, что большинство синтезов проводились в граммовых масштабах (до 5 г), что демонстрирует хорошие перспективы для более широкого применения разработанных методов.

В целом, лучшим практическим результатом этого исследования является эффективный (выход 74%) простой синтез Ph₃P (наиболее широко используемого органического фосфина) из красного фосфора и фторбензола в суперосновной системе KOH/NMP. Несмотря на то, что фторбензол в 1.5–2.5 раза дороже, чем хлорбензол (в зависимости от чистоты и поставщика), выход трифенилфосфина (в NMP) из PhF в три раза выше, чем из PhCl (74% и 24%

соответственно). Хотя в НМРА лучший выход Ph_3P из хлорбензола достигает 43% (Таблица 10, оп. 10), практическое применение этого растворителя не имеет будущего из-за его токсичности (канцерогенности) и гораздо более высокой стоимости по сравнению с NMP. Напротив, последний является легкодоступным, промышленно производимым, биологически чистым, нетоксичным растворителем,^[440-441] применяемым в качестве усилителя проникновения для лекарственных средств местного применения и в качестве носителя для косметики.

Интересно отметить, что увеличение времени данной реакции (2–4 ч) не только не увеличивает выходы триарилфосфинов, но наоборот снижает их даже более чем в 2–4 раза из-за побочного процесса разрушения продуктов реакции (через разрыв связи P–C) с образованием фосфиновых кислот, и других продуктов окислительного разрушения.

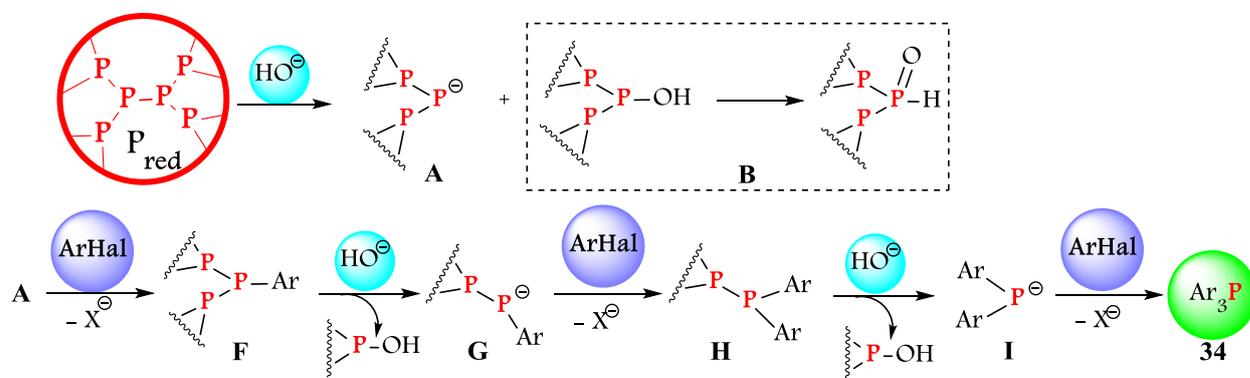
Интересной особенностью изучаемой реакции является селективное образование триарилфосфина: ни соответствующие первичных, ни вторичных фосфинов обычно не обнаруживаются в реакционных смесях. Формально синтез протекает как последовательное нуклеофильное вытеснение галогена в ароматическом фрагменте анионами P^{3-} , ArP^{2-} , Ar_2P^- в результате разборки 3D-сетки P_{red} под действием активного OH^- аниона.

Такие плохо сольватированные гидроксид-анионы в разобренных ионных парах $\text{K}^+ \text{OH}^-$, в которых катионы калия специфически координированы с комплексообразующим сильно полярным растворителем (L), представляют собой наиболее реакционноспособные частицы в сверхосновных средах, используемых в этом случае. Принимая во внимание известную низкую активность арилгалогенидов в реакции $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ (обычно требуется активация путем сильного EWG-замещения или металлического катализа), следует оценивать наблюдаемый быстрый и исчерпывающий синтез Ar_3P посредством трех различных по природе фосфор-центрированных нуклеофилов как необычное явление. Очевидно, это связано с механистической спецификой исследуемого процесса, который протекает в многофазных сверхосновных средах.

По-видимому, процесс начинается с расщепления P–P-связи гидроксид-анионом с образованием полифосфидов **A** в составе сети P_{red} , а окисленный аналог расщепленной сети P_{red} заканчивается $\text{HP}=\text{O}$ -группами (схема 59). Полифосфидные анионные частицы, подвергающиеся во времени дальнейшей разборке, реагируют с арилгалогенидами с образованием арилполифосфидных промежуточных соединений **B** (первый акт $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$). Последующее расщепление связи P–P, примыкающей к части P–Ar, с помощью OH^- аниона приводит к P-центрированным промежуточным анионам **C**. Этот полимерный анион **C** после реакции со следующей молекулой ArX дает диарилполифосфидные промежуточные соединения **D** (второй акт $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$), который все еще остается в полифосфидных агрегатах, вероятно, наноразмерных и, следовательно, не может быть высвобожден в раствор. Наконец, расщепление

с помощью гидроксида соседней концевой группы PAr_2 с P-P-связью с последующим арилированием образованного таким образом диарилфосфид-аниона **E** (третий акт $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$) дает триарилфосфин **34** (схема 59).

Схема 59. Предлагаемый механизм фосфинирования арилгалогенидов красным фосфором

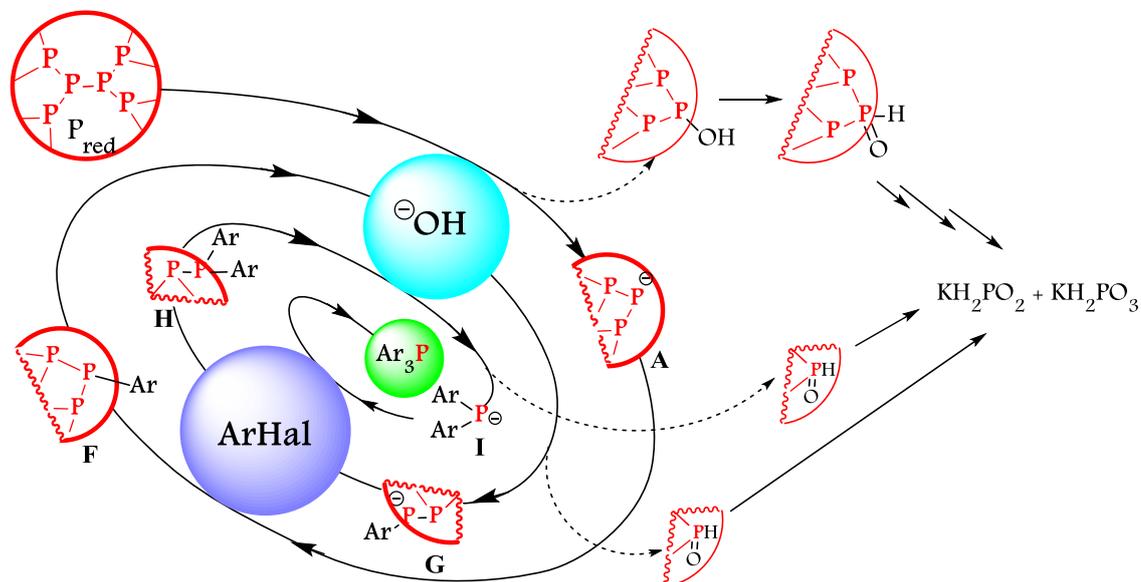


Предполагается, что полифосфид-P-центрированные анионы **A**, **G** должны иметь повышенную нуклеофильность, то есть они должны быть супернуклеофильными, благодаря α -эффекту соседних атомов фосфора, который выражается в более низком потенциале ионизации и более высокой поляризуемости. Возможное существование 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-P-центрированными анионами. Т. е. полифосфид-анионы вращаются на одной орбите с ArHal , а полифосфид-анионы выбрасываются на другую, где превращаются в фосфит и гипофосфит калия (схема 60).

Фактически настоящими нуклеофилами являются олигофосфидные и арилтерминированные олигофосфидные анионы. Предпочтительное дальнейшее образование фосфидов, несущих две или три арильные группы, вероятно, обусловлено более высокой нуклеофильностью атома P, примыкающего к органическому фрагменту, по сравнению с P-центрированным анионом, связанным с двумя другими атомами P. Действительно, расщепление P-P-связи гидроксид-анионом в промежуточных арил-олигофосфидах **F** (схема 61) должно происходить предпочтительно так, чтобы образовавшийся таким образом отрицательный заряд мог быть распределен по ареновой части (анион бензильного типа). Альтернативное расщепление той же самой P-P-связи представляется менее предпочтительным, поскольку на

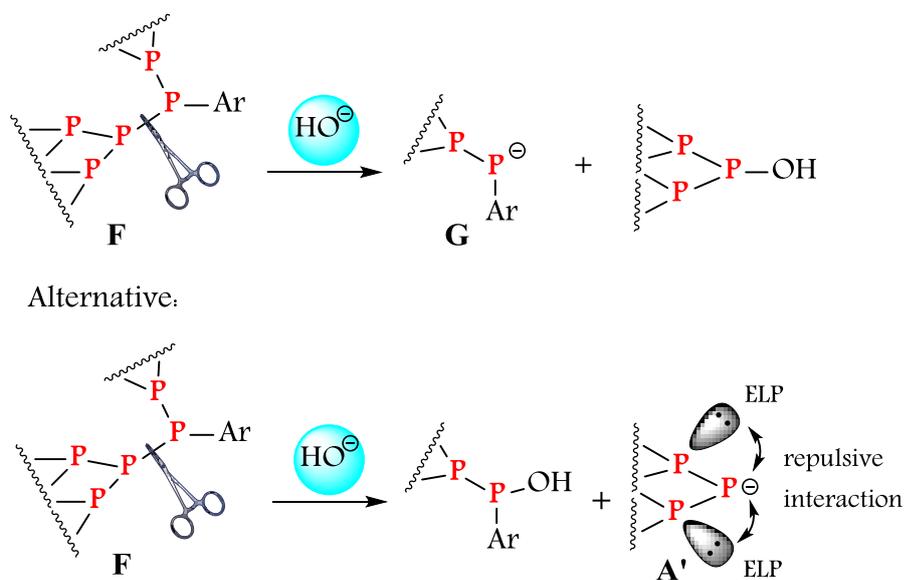
анионный центр в этом случае (A') влияет отталкивающее взаимодействие неподеленных пар электронов (ELP) двух соседних атомов фосфора.

Схема 60. Водоворотное направление реакции: поэтапное расщепление красного фосфора и приводящее к целевому фосфину.



Следовательно, следующие молекулы арилгалогенидов будут предпочтительно взаимодействовать с промежуточным соединением **G**, чтобы найти другой арильный заместитель у того же атома P. Окончательное образование триарилфосфина должно быть еще более благоприятным, поскольку в нем будет задействован P-центрированный анион, стабилизированный двумя соседними арильными заместителями.

Схема 61. Два варианта образования полифосфидных интермедиатов



Соответственно, последовательные атаки гидроксид-аниона должны быть направлены на Р-атомы, которые уже содержат гидроксидные заместители благодаря прогрессивно возрастающему положительному заряду на атоме Р. Приблизительная рационализация, представленная здесь, помогает понять высокую селективность реакции, то есть преимущественное образование триарилфосфинов и фосфита калия и гипофосфита.

Короткий тепловой скачок в начале процесса (кривые температуры/времени, см. Рис. 5) можно приблизительно оценить с точки зрения «разрыва /образования связи» во время разборки 3D-сетки P_{red} под действием гидроксид анионов ($P_{red} \rightarrow A$, $F \rightarrow G$, $H \rightarrow I$, схема 59).

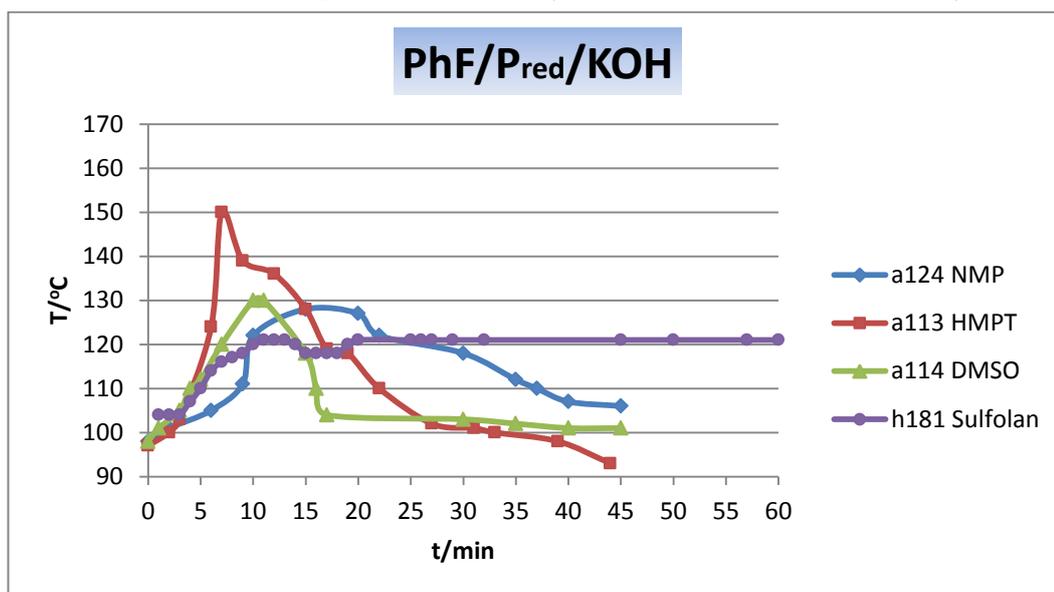


Рисунок 5. Взаимодействие PhF с P_{red} в различных сверхосновных системах KOH/L (кривые температура/время).

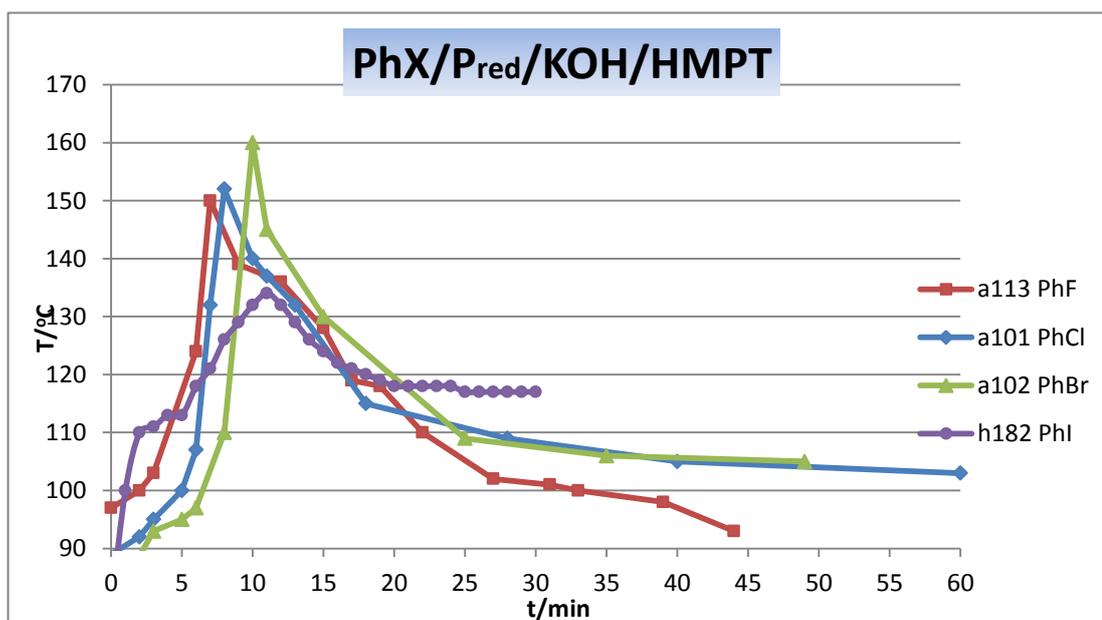


Рисунок 6. Взаимодействие фенилгалогенидов с системой P_{red} /KOH/HMPT

Действительно, согласно,^[442] энергия разрыва связей P–P составляет ~ 200 кДж/моль, а энергии образования связей P=O и PН ~ 640 и ~ 300 кДж/моль, что соответствует приближенному энергитическому балансу как ~ +700 кДж/моль, т. е. процесс должен быть фактически экзотермическим. Нафталин даже не был зафиксирован в этой реакции, что говорит о ее нуклеофильной природе. Однако далеко не все арилфториды могут использоваться в данной реакции. На [схеме 58](#) представлен скрининг исследованных веществ.

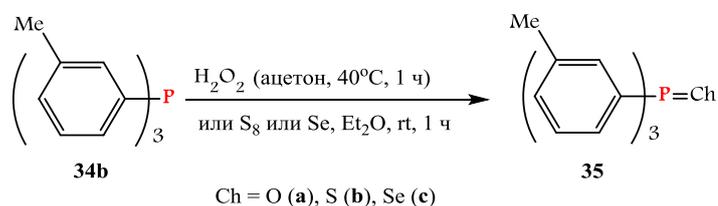
1.2.1.1.1. Синтез трис(3-толил)фосфинхалькогенидов

Трис(3-толил)фосфин был использован нами для получения соответствующих фосфинхалькогенидов, структура которых была доказана методом РСА.

Окисление фосфинов(III) остается наиболее прямым способом получения фосфинохалькогенидов. Процедуры окисления элементарной серой и селеном, описанные в литературе, протекают в бензоле (толуоле или хлороформе) путем кипячения реагентов в течение 4–48 часов^[443-444].

Чтобы усовершенствовать метод получения фосфинхалькогенидов, на примере трис(3-метилфенил)фосфина (**34b**), было показано, что окисление фосфина **34b** элементарной серой или селеном проводили в диэтиловом эфире, фосфиноксид получали реакцией фосфина **34b** с перекисью водорода в ацетоне. Все эксперименты проводились при комнатной температуре. Было установлено, что при смешивании эквимольных количеств фосфина и окислителей реакция с элементарной серой или селеном заканчивается через 1 час, а реакция в ацетоне также заканчивается через 1 час при 40°C.

Схема 62.



Во всех экспериментах выходы полученных фосфинхалькогенидов являются количественными. Сравнение наших оптимизированных условий реакции окисления в реальном времени с уже описанными^[443-444] показывает, что наша система в условиях «смешивания и перемешивания», как описано выше, является самым быстрым методом и позволяет получать селективно чистый трис(3-метилфенил)фосфинхалькогениды. Предлагаемая система не содержит добавок и используется только небольшой

стехиометрический избыток окислителя (сера, селен или перекись водорода), окисление завершается быстрее, чем кипение в бензоле или толуоле. Молекулярные структуры фосфина **34b** и его халькогенидов **35** показаны на рис. 7.²⁸ Кристаллические данные, сбор данных и детали уточнения структуры приведены в таблице приложение 1. Основные расстояния связей, углы связей и торсионные углы представлены в таблице приложения 1. В литературе содержатся данные о молекулярной структуре замещенного трис(2-метилфенил)фосфина и его халькогенидов^[445], замещенного трис(3-метилфенил)фосфина, его сульфида и селенида^[446] и замещенного трис(4-метилфенил)фосфинселенида в твердом состоянии^[447]. Однако структуры этих фосфинов в основном рассматриваются с точки зрения их участия в качестве лигандов в комплексах с металлами.

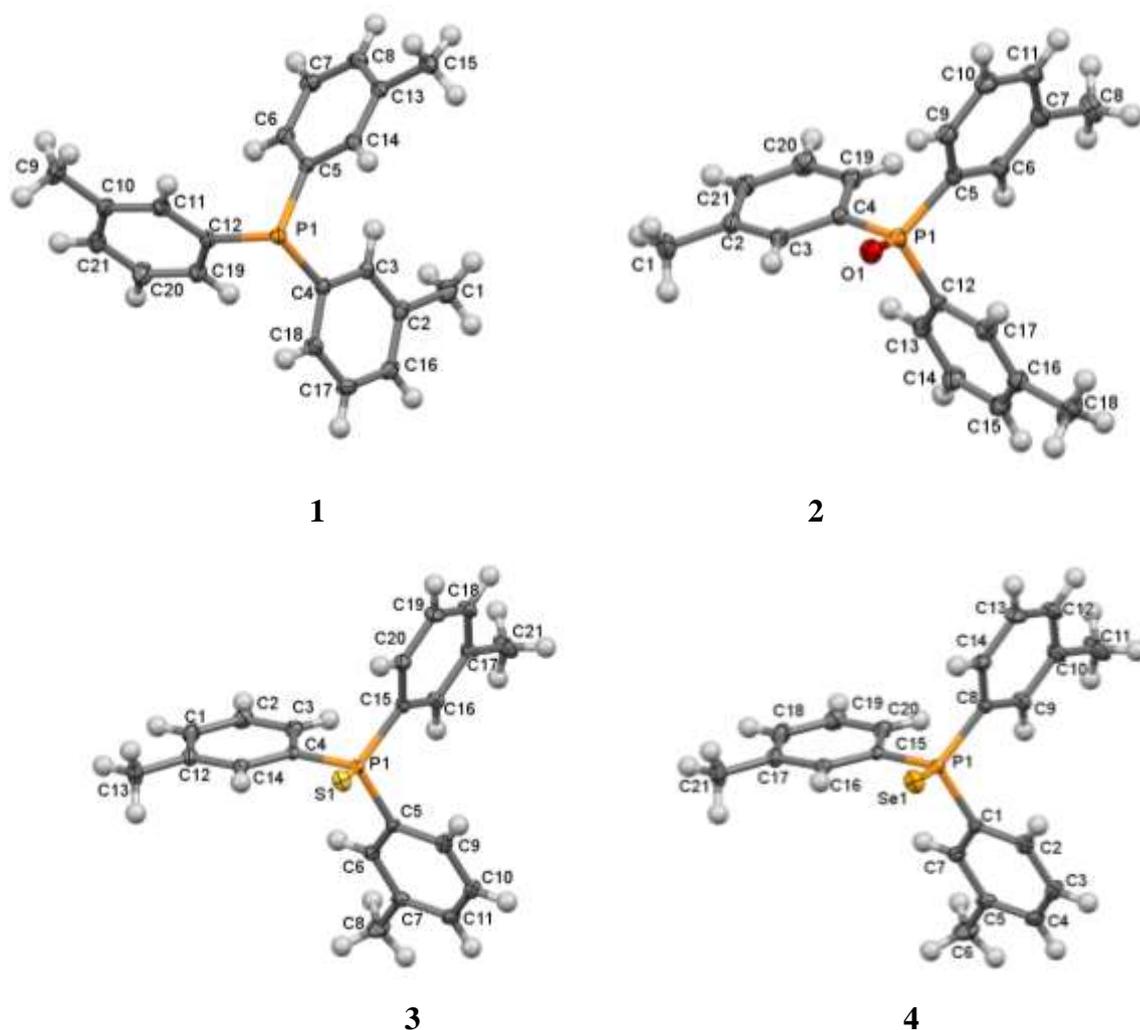


Рисунок 7. Молекулярные структуры фосфина **34b**, фосфиноксида **35a**, фосфинсульфида **35b** и фосфинселенида **35c** (при 50%-ной вероятности теплового эллипсоида).

²⁸ Совместно с сотрудниками лаб. физ. химии к.х.н. Стерховой И.В. и к.ф.н. Смирновым В.И.

Для молекулярных структур три(3-метилфенил)фосфина **34b** и его **35a-c** халькогенидов характерный тип конформации пропеллера (рис. 8) ^[316, 448], в котором два из трех пропеллерных заместителей расположены симметрично относительно Cg Ось -P для фосфина **34b** и ось Cg-P-(O, S, Se) для фосфинхалькогенидов **35a-c**. Торсионные углы CgP1C5C14 и CgP1C12C11 в фосфине **34b** составляют $-143,05^\circ$ и $-131,90^\circ$, в фосфиноксиде **35a** $-154,61^\circ$ и $124,35^\circ$, в фосфинсульфиде **35b** $-24,97^\circ$ и $-57,60^\circ$ и в фосфинселениде **35c** $-59,53^\circ$ и $-25,06^\circ$, что соответствует *цис*, *цис*, *транс* ориентации толильных фрагментов относительно связи P=Ch (Ch = O, S, Se). В фосфине **34b** расстояние от атома P до центра основания пирамиды C4C5C15 (Cg1) (рис. 8a) составляет $0,817 \text{ \AA}$; в соединениях **35a-c** эти расстояния составляют $0,692 \text{ \AA}$, $0,690 \text{ \AA}$ и $0,686 \text{ \AA}$ соответственно (рис. 8b-d). Таким образом, высота пирамиды зависит от присутствия и природы заместителя Ch у атома фосфора и уменьшается в ряду: Ch = ELP > O > S > Se (ELP = одинокая пара электронов).

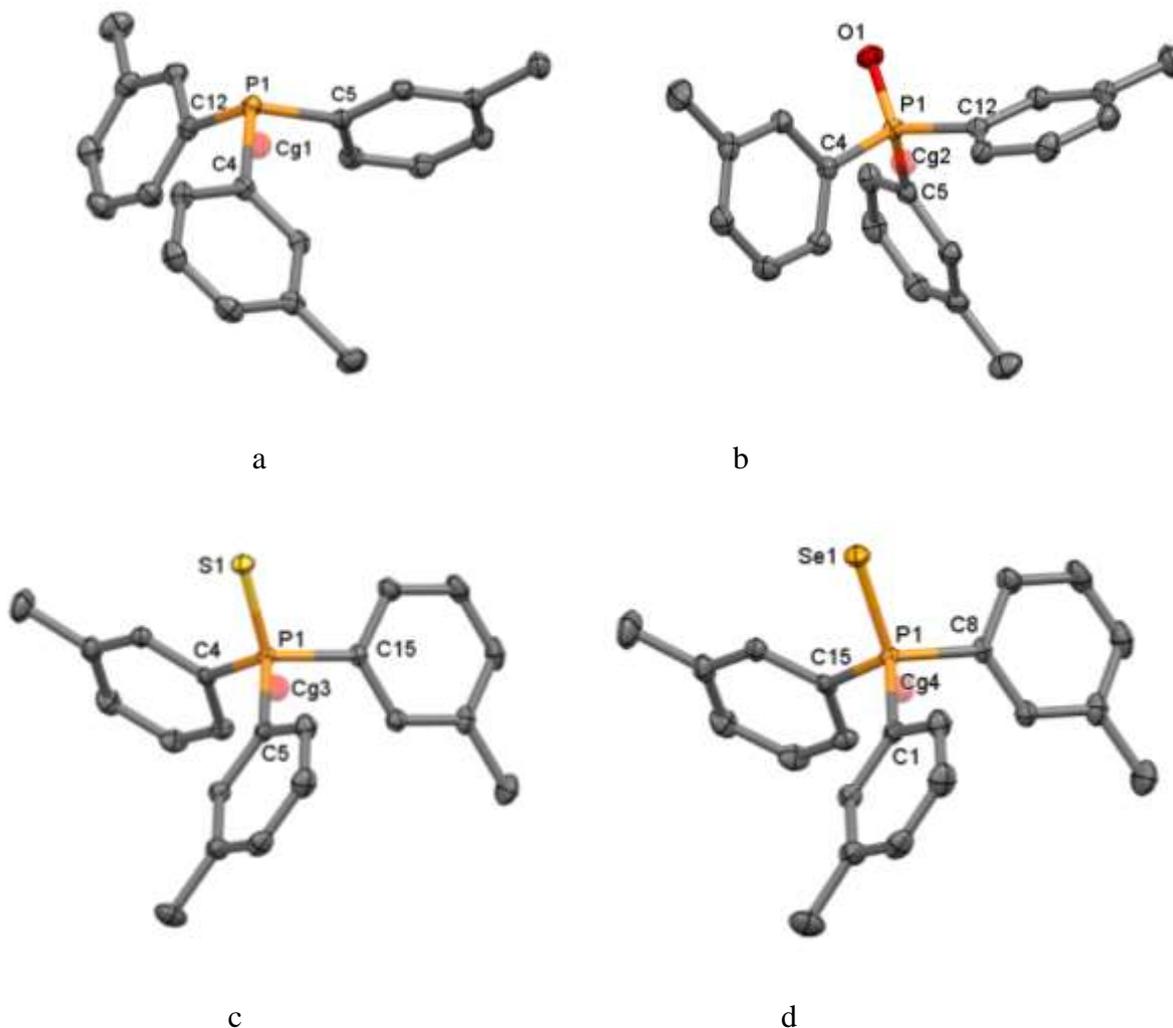


Рисунок 8. Сравнение молекулярной геометрии **34b**, **35a-c** (a-d) (атомы H не показаны для ясности).

Геометрически структура молекулы фосфиноксида **35a** ближе к молекулярной структуре фосфина **34b**, что противоречит ранее опубликованным данным, в которых говорилось об изоструктурном характере всех халькоген-замещенных трис(3-метилфенил)фосфинов^[446]. В соединениях **34b** и **35a** две метильные группы толильных заместителей обращены в сторону ELP атома фосфора в фосфине **34b**, а в направлении атома кислорода в фосфиноксиде **35a** одна метильная группа повернута в противоположном направлении (рис. 8a.б). Напротив, в молекулах фосфинсульфида **35b** и фосфинселенида **35c** метильные группы различны: одна повернута в направлении гетероатома, а две - в противоположном направлении (рис. 8в.г). Геометрические характеристики молекулярной и кристаллической структуры соединений **34b**, **35b** и **35c** близки к установленным ранее^[446].

Длины связей С-С в соединениях **34b**, **35a-c** близки к средним, в фенильных фрагментах они колеблются в пределах 1,375-1,405 Å, в С-Ме - 1,502-1,512 Å. Средние значения углов С-Р-С составляют 101,7, 106,4, 106,6 и 106,6° в соединениях **34b**, **35a-c** соответственно, что на 3-8° меньше идеального пирамидального угла (109,5°). Средние значения углов С-Р-Х (где Ch = O, S и Se) в соединениях **35a-c** близки к 112,52, 112,55 и 112,20° соответственно, что немного больше идеального пирамидального угла.

Среднее значение межатомного расстояния Р-С в фосфине **34b** составляет 1,834 Å, углы С-Р-С равны 101,72°, что близко к значениям этих параметров в трифенилфосфине^[449] (1,831 Å и 102,8°), трис(пиренил)фосфине^[450] (1,838 Å и 102,38°) и трис(1-нафтил)фосфине^[451] (1,837 Å и 102,43°). В фосфиноксиде **35a** среднее значение длин связи Р-С составляет 1,806 Å, длина связи Р=О составляет 1,492 Å, что немного отличается от значений в трис(пиренил)фосфиноксиде^[450] (1,826 (Р-С) и 1,481 Å (Р=О)), но очень близко к значениям связей Р-С и Р=О в трифенилфосфиноксиде^[452] (1,802 и 1,487 Å). В фосфинсульфиде **35b** и фосфинселениде **35c** средние значения длин связей Р-С очень близки и равны 1,814 и 1,816 Å соответственно. Длина связи Р=S в соединении **35b** составляет 1,997 Å, что близко к значениям этой связи в таких соединениях, как трифенилфосфинсульфид (1,950 Å)^[453] и бис(2-(диметиламинометил)фенил)фенилфосфинсульфид (1,955 Å)^[454]. Длина связи Р=Se в соединении **35c** составляет 2,105 Å, что близко к значениям этой связи в других подобных структурах, например, в трис(3-трифторметилфенил)фосфинселениде (2,093 Å)^[455] и в трис(4-фторфенил)фосфинселениде (2,110 Å)^[456].

Таким образом, из приведенных выше данных видно, что на длину связи Р-С в структурах **34b**, **35a-c** влияет наличие (или отсутствие) гетероатома у атома фосфора, и чем выше электроотрицательность этого гетероатома, чем короче расстояние Р-С. Следовательно, длина связи Р-С уменьшается в ряду **34b** > **35c** > **35b** > **35a** : ELP > Se > S > O.

Соединения **34b**, **35b** и **35c** кристаллизуются в орторомбической пространственной группе $Pbca$, параметры кристаллической решетки близки к описанным в ^[446], молекулы соединения **35a** в кристалле упакованы в пространственную группу $Pca2_1$. Фрагменты кристаллических структур соединений **34b**, **35a-c** приведены на [рис. 9 \(а-г\)](#).

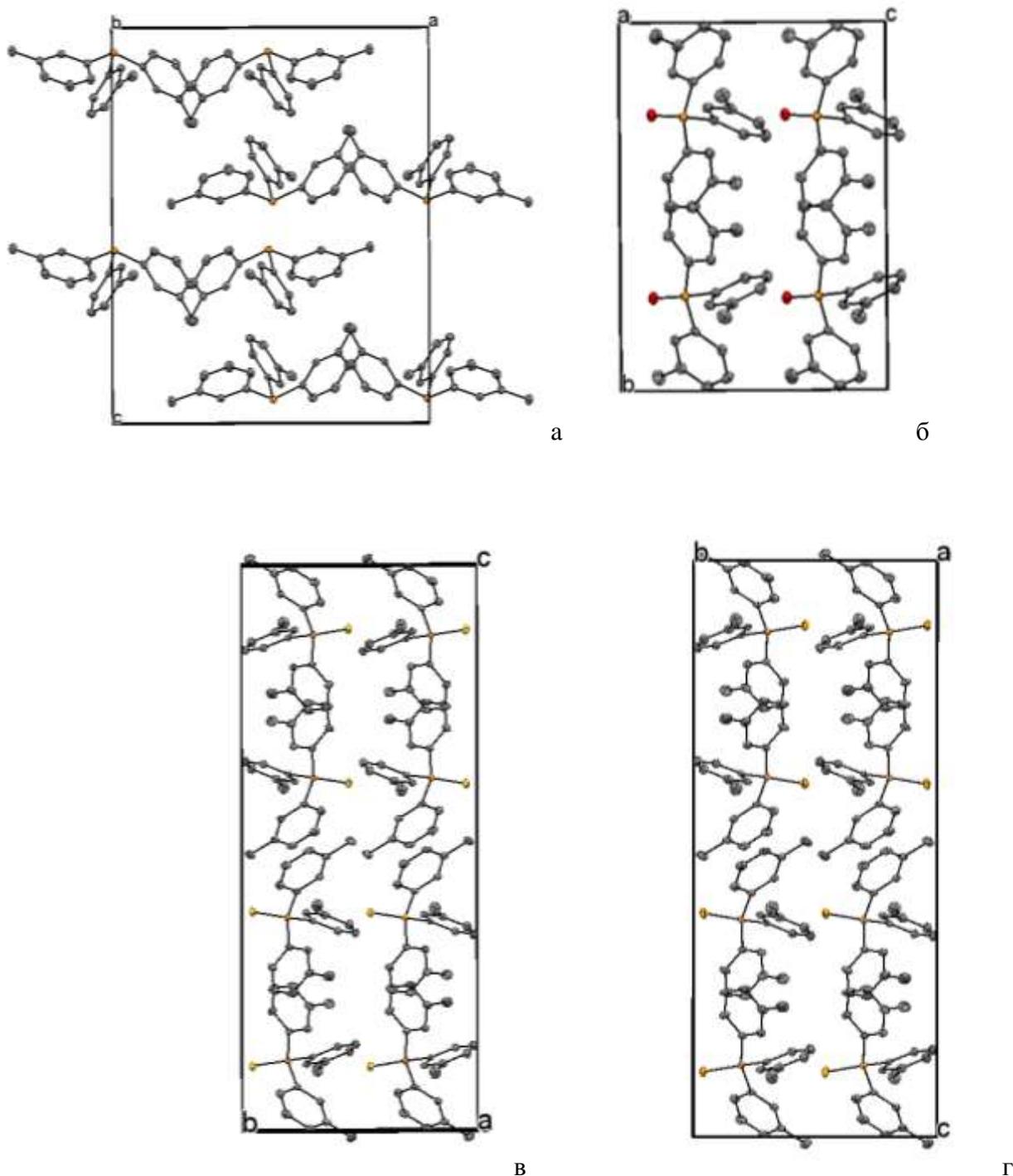


Рисунок 9. Фрагменты кристаллической упаковки соединений **34b**, **35a-c**: а, г) вид вдоль осей $a0$; б, в) вид вдоль осей $0c$ (ORTEP, атомы Н исключены для ясности).

Кристаллическая структура фосфина **34b**, и фосфинхалькогенидов **35a–c** формируется за счет слабых нековалентных взаимодействий (рис. 9, а–г). В кристалле соединения **34b** длина коротких контактов $C\cdots H$ между атомами углерода бензольного кольца и атомами водорода метильных групп соседних молекул составляет 2.869 Å (рис. 10а). Самые короткие межмолекулярные контакты наблюдаются между атомами кислорода фосфиноксида **35a** и атомами водорода метильных групп соседних молекул $P=O\cdots H-C$, длиной 2,5 Å (рис. 10б).

В фосфинсульфиде **35b** каждая молекула связана с двумя соседними молекулами с короткими контактами, образованными атомом серы с атомами водорода метильной и фенильной групп (2,814 и 2,910 Å) (рис. 10в). Как и фосфинсульфид, каждая молекула фосфинселенида **35c** связана с двумя соседними молекулами короткими контактами $P=Se\cdots HC$ (2.806 и 2.960 Å) (рис. 10г).

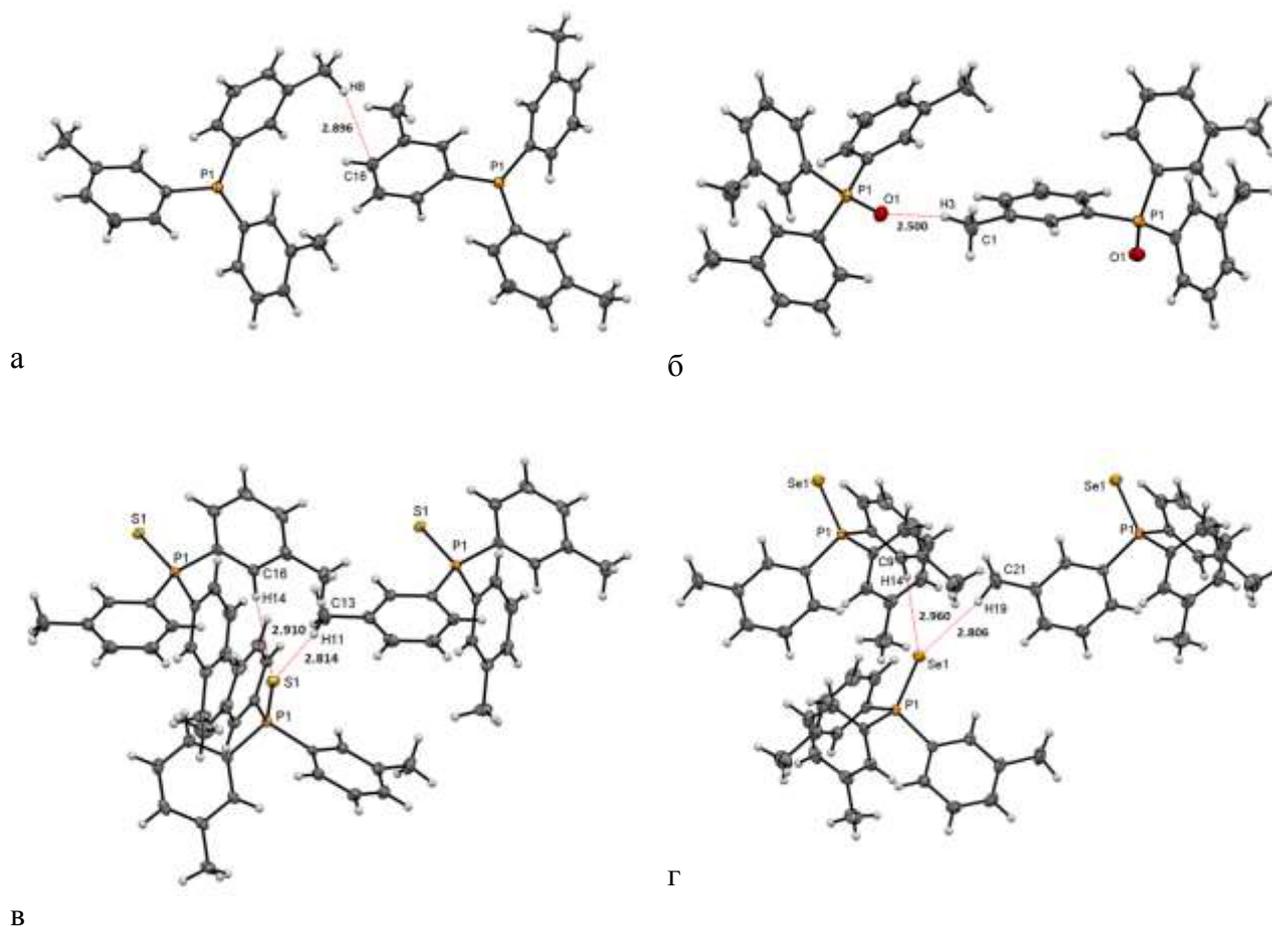


Рисунок 10. Короткие контакты между молекулами соединений **34b**, **35a–c** в кристалле (ORTEP, при 50%-ной вероятности теплового эллипсоида).

Теоретические исследования пространственной структуры фосфина и его халькогенидов со стерически громоздкими толильными заместителями у атома фосфора также ограничены.

Например, полуэмпирическим методом PM3 были найдены предпочтительные конформеры трис(2-метилфенил)фосфина и его халькогенидов ^[457], рассчитаны DFT комплексы производных трифенилфосфина с цеолитом Y ^[458] и оценена стабильность трис(3-метилфенил)фосфиновые комплексы с Cu(I) ^[369]. Пространственная структура трис(3-метилфенил)фосфина и его халькогенидов была изучена методами дипольных моментов и квантовой химии ^[459].

Чтобы изучить влияние внутримолекулярных электронных взаимодействий на длины связей в соединениях **34b**, **35a-c**, мы провели квантово-химические расчеты их структур, используя метод DFT в основе B3LYP/6-311*, NBO и MO анализы. Молекулярно-орбитальный анализ широко используется для описания электронной структуры и химического поведения различных гетероатомных соединений, включая замещенные фосфины. Полные энергии оптимизации (-E), дипольные моменты, энергия делокализации электронной плотности E⁽²⁾, связанные с переносом заряда от неподеленных пар (ELP) атомов фосфора и халькогена к антисвязывающим σ^* - орбиталям, пограничные значения энергии молекулярных орбиталей НОМО, LUMO и соответствующая энергетическая щель ΔE приведены в [таблице 11](#).

Таблица 11. Данные MO и NBO анализов для соединений трис(м-толил)фосфина и его халькогенидов

Характеристики	Соединение			
	34b	35a	35b	35c
-E, ат.ед.	1154.4485534	1229.7249312	1552.6929795	3556.0281408
μ , D	1.50	4.13	5.44	5.60
$N_P \rightarrow \sigma^*_{C-C}$, E ⁽²⁾ , ккал/мол	4.58÷4.87	0.53÷1.00	0.67÷0.86	0.69÷0.92
$N_X \rightarrow \sigma^*_{P-C}$, E ⁽²⁾ , ккал/мол, X = O (35a), S (35b), Se (35c)		12.24÷16.72	11.69÷14.42	10.51÷11.01
E _{LUMO} , эВ	-0.8463	-1.0648	-1.1409	-1.1818
E _{НОМО} , эВ	-5.8856	-6.8698	-5.9033	-5.5147
ΔE , эВ	5.04	5.80	4.76	4.33

Согласно данным анализа NBO, в соединениях **35a-c** максимальная энергия E⁽²⁾ наблюдается для внутримолекулярного взаимодействия ELP атома кислорода с σ^* - орбиталями связи P-C в соединении **35a**, а для фосфинхалькогенидов **35b** и **35c** ELP атомов серы и селена соответственно на 2–4 ккал/моль ниже.

В соединении **34b** энергия взаимодействия ELP атома фосфора с σ^* - орбиталями связей С–С составляет примерно 4,7 ккал/моль, в фосфинхалькогенидах **35a–c** энергии этого взаимодействия значительно уменьшаются и составляют около 0,5–1,0 ккал/моль (Таблица 12). Таким образом, рассчитанные длины связей Р–С в соединениях **34b**, **35a–c** увеличиваются в ряду: **35a** < **35b** < **35c** < **34b**. Хотя значения длин связей для газовой фазы слегка завышены (на 0.01–0.04 Å) по сравнению с экспериментальными. Из таблицы 12 видно, что данные квантово-химических расчетов хорошо согласуются с данными рентгеноструктурного анализа.

Таблица 12. Расчетные (расч.) и экспериментальные (эксп.) длины связей для *трис(м-толил)фосфина и его халькогенидов*

Соединение / Связь	34b	35a	35b	35c
Р-Х расч.	-	1.502	1.979	2.142
Р-Х эксп.	-	1.492	1.957	2.105
Р-С расч.	1.854	1.833	1.842	1.844
Р-С эксп.	1.837	1.806	1.814	1.816

Как правило, достаточно высокие значения (> 5 эВ) разности энергий между основным связанным и несвязанным состояниями молекулы указывают на хорошую химическую стабильность исследуемых соединений. Исходя из данных табл. 11, фосфиноксид **35a** ($\Delta E = 5,8$ эВ) является наиболее стабильным среди изученных соединений, а фосфинселенид **35c** – наименее стабильным ($\Delta E = 4,3$ эВ). Значение дипольного момента возрастает в ряду **34b** < **35a** < **35b** < **35c**, что означает увеличение гидрофобных свойств этих соединений.

Графики пограничных молекулярных орбиталей для изученных молекул показаны на рис. 11. Как видно из рис. 11, НОМО характеризуется делокализацией электронной плотности на ELP фосфора (в фосфине **34b**), кислорода, серы и селена (в фосфинхалькогенидах **35a–c**), и его наименьшее значение соответствует ELP атома кислорода в фосфиноксиде **35a**. Кроме того, в фосфине **34b** он равномерно распределен по фенильным фрагментам. Напротив, в фосфинхалькогенидах **35b** и **35c** почти вся электронная плотность сконцентрирована на ELP атомов S и Se. Вероятно, наличие таких объемных заместителей, как S и Se в соединениях **35b** и **35c**, и локализация электронной плотности НОМО на них определяет их геометрию, а именно вращение метильной группы замещающего заместителя в противоположном направлении от гетероатома. В отличие от НОМО, LUMO меньше и делокализованы в основном на фенильных кольцах **34b**, **35a–c** молекул.

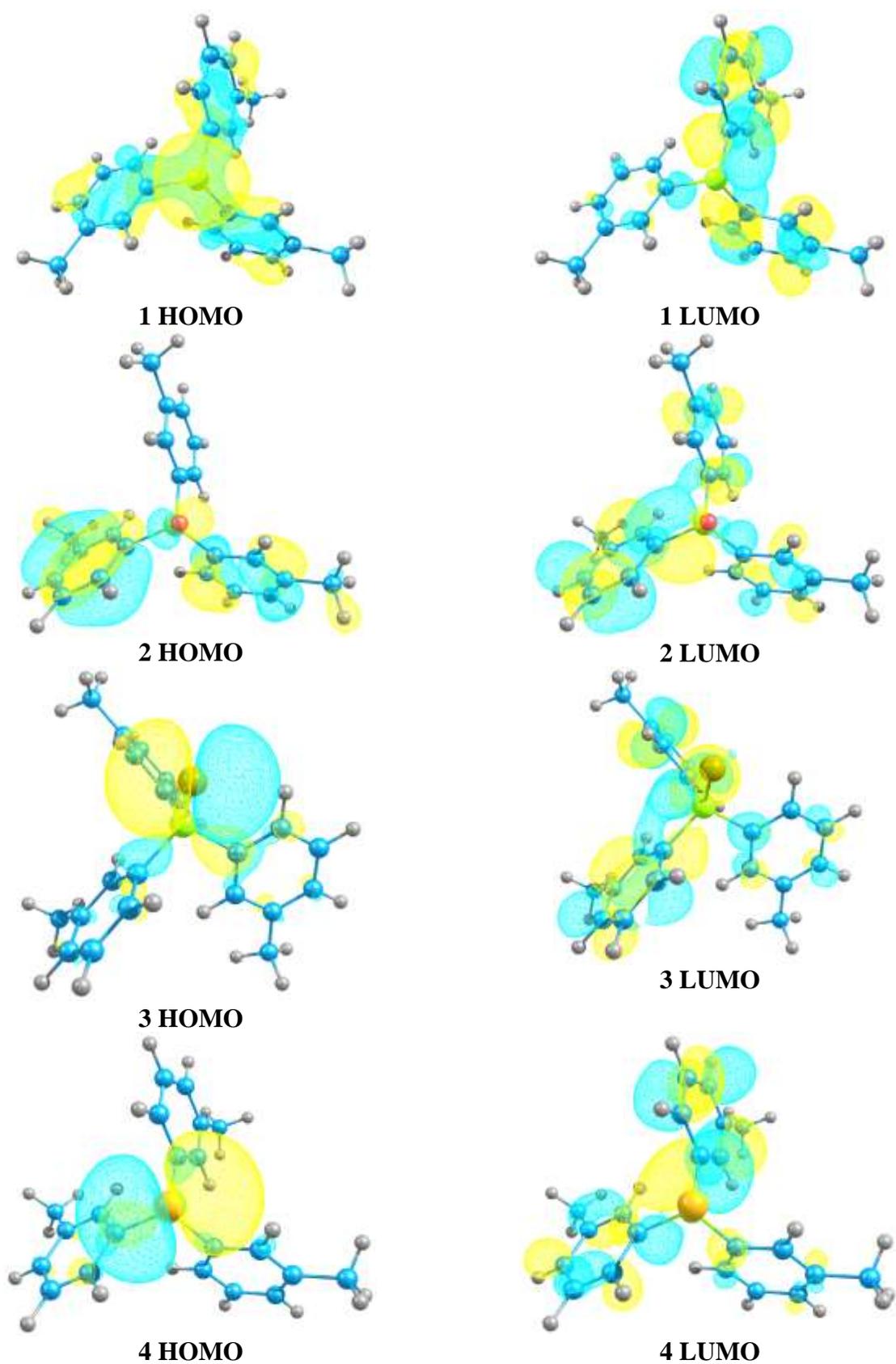


Рисунок 11. Графики пограничных молекулярных орбиталей для оптимизированных структур исследуемых соединений **34b**, **35a-c**.

Таким образом, триарилфосфины, наиболее востребованные лиганды, синтетические интермедиаты и компоненты высокотехнологичных комплексов и биоактивных металлов, стали намного более доступными благодаря их селективному синтезу из красного фосфора (P_{red}) и арилфторидов в суперосновных средах КОН/ПАКР (полярный апротонный комплексообразующий растворитель-лиганд (L)). Процесс осуществляется посредством трех последовательных различных реакций S_NAr с участием полифосфидных супернуклеофильных частиц, образующихся при разборке молекулы P_{red} под действием гидроксид-аниона. Синтез легко масштабируется и позволяет избежать токсичных, раздражающих и экологически злокачественных хлоридов фосфора, металлоорганических соединений и тяжелых условий, присущих предыдущим методам.

Впервые были получены монокристаллы чистого трис(3-метилфенил)фосфиноксида (не сокристаллы), и его молекулярная структура была изучена с помощью рентгеноструктурного анализа. В работе показано решающее влияние природы заместителя у атома фосфора в исследуемых соединениях на их молекулярную структуру. Влияние атомов O, S и Se на изменение длины связи P-C было доказано с помощью рентгеноструктурных и квантово-химических расчетов. Расчетные данные указывают на уменьшение энергии внутримолекулярного взаимодействия атома фосфора с толильными заместителями в фосфинхалькогенидах по сравнению с незамещенным фосфином, что влияет на длину связей P-C в исследуемых структурах. Показано также, что атомы халькогена, образующие короткие контакты типа $O \cdots H$, $S \cdots H$, $Se \cdots H$, играют решающую роль в формировании кристаллических структур трис(3-метилфенил)фосфинахалькогенидов, в отличие от трис(3-метилфенил)фосфина.

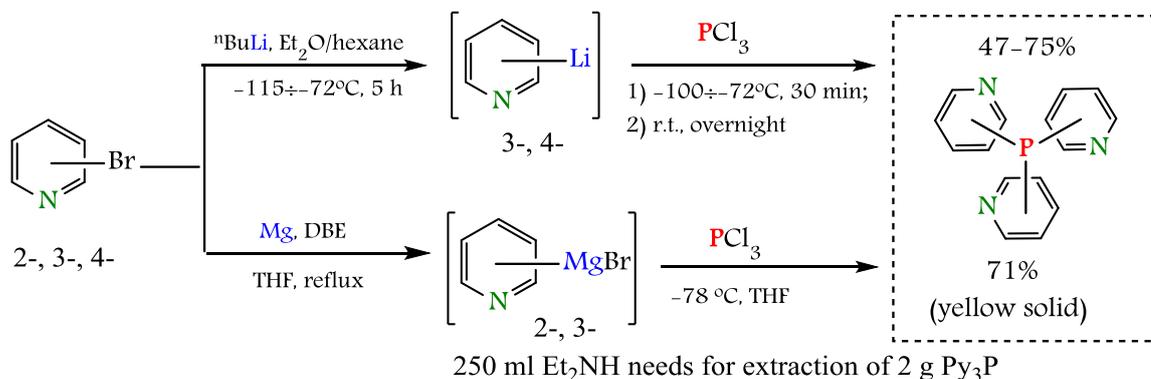
1.2.1.2. 2-Пиридилгалогениды в реакциях нуклеофильного замещения (S_NAr) в системе элементный фосфор/КОН/ДМСО

Трис(пиридил)фосфины являются эффективными востребованными триподальными лигандами для синтеза скорпионатных комплексов переходных металлов^[312, 460-462] и кластеров,^[463] некоторые из которых катализируют важные промышленные реакции.^[326, 464-466] Комплексы этих фосфинов и их халькогенидов используются для разработки оптоэлектронных устройств,^[316, 467] термостойких фотоматериалов,^[468] одно-молекулярных или одноионных магнитов,^[312] в качестве добавок к электролиту для литий-ионных аккумуляторов,^[469] прекурсоров для радиофармацевтических препаратов,^[470-473] а также в качестве ценных строительных блоков для органического синтеза,^[474-478] и построения супрамолекулярных структур. В частности, способность таких соединений координировать жесткие металлы посредством пиридиновых азотов и каталитически активировать переходные металлы через атом фосфора делает их идеальными для построения гетерометаллических архитектур.^[479-481]

Более широкое применение этих фосфинов ограничено отсутствием их целесообразно удобных методов синтеза, которые являются многостадийными,^[482-483] основаны на опасных, токсичных и чувствительных к влаге галогенидах фосфора и пирофорных металлоорганических реагентах^[467, 482-484] и требуют особых экспериментальных условий и оборудования.

Например, синтез трис(2-, 3-, 4-пиридил)фосфинов на основе пиридиллития и PCl_3 двухстадиен и требует использования низких температур и абсолютных органических легко воспламеняемых растворителей. На первой стадии синтезируют пиридиллитий из бромпиридина и $n-BuLi$ в абсолютном эфире при температуре минус $115^\circ C$, на второй стадии пиридиллитий реагирует с PCl_3 , образуя целевой продукт (выделен колоночной хроматографией) с выходом 47-75%.

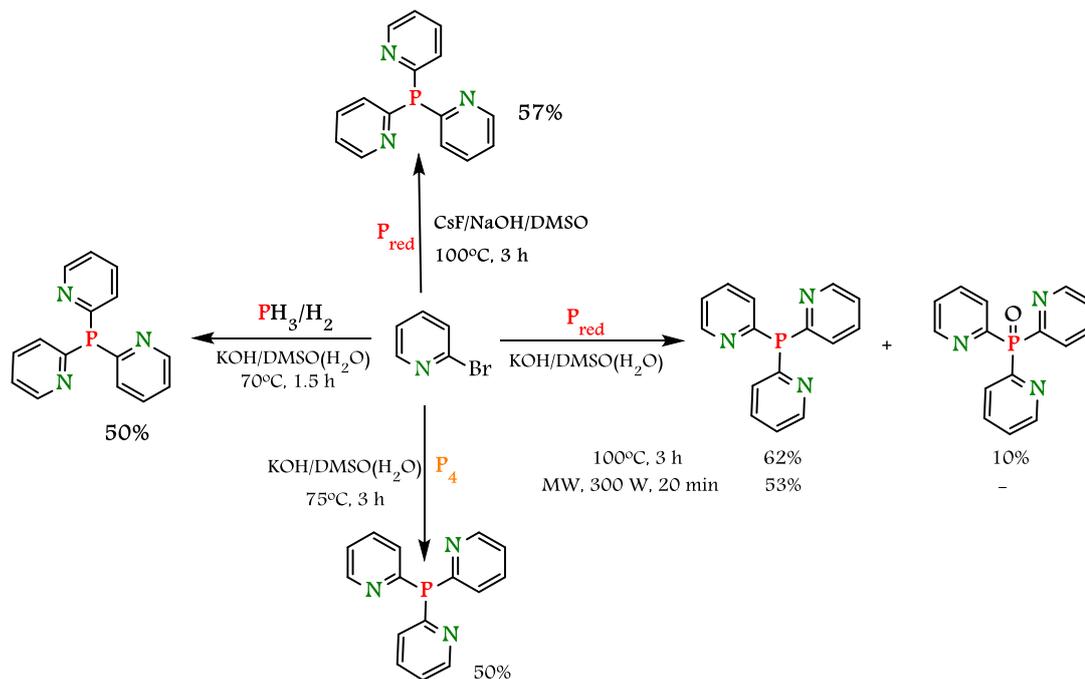
Схема 63. Традиционные способы получения триспиридилфосфинов



Между тем, основной тенденцией современного органического синтеза является отход от многореакторных процедур с использованием экологически вредных реагентов и металлических катализаторов для достижения целевого продукта с использованием парадигма PASE (экономия реакторов, атомов и стадий).^[177-180] В этом направлении лежит синтез фосфорорганических соединений непосредственно из дешевого и доступного элементарного фосфора, красного и белого, и легко доступных электрофилов в суперосновных системах типа MOH (M = Na, K, Cs)/DMSO.

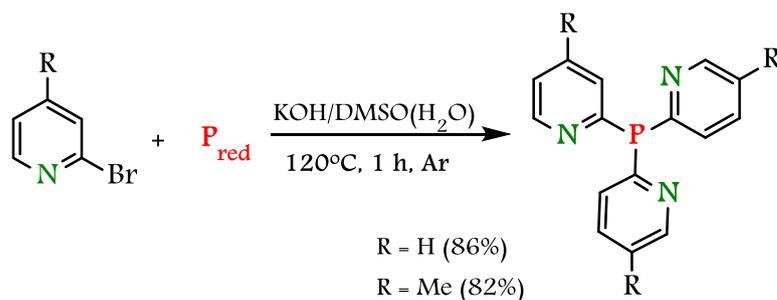
В 2012 г в лаборатории Б. А. Трофимова был разработан новый одnoreакторный способ синтеза трис(2-пиридил)фосфина из элементарного фосфора (или синтезируемого из него фосфина) и 2-бромпиридина в суперосновных системах (KOH/DMSO или CsF/NaOH/DMSO).^[305, 448, 485-487] Стоит отметить, что практически все известные методы синтеза трис(2-пиридил)фосфина были основаны на бром-производном. 2-Йодпиридин в сравнимых условиях образует только следовые количества три(2-пиридил)фосфина.

Схема 64. Методы синтеза (2-Py)₃P на основе элементарного фосфора (или PH₃) в сверхосновных условиях.



В 2018 г китайским ученым, используя этот метод (2-PyBr/P_{red}/KOH/DMSO) только за 1 ч при 120°C, удалось получить трис(2-пиридил)фосфин (86%) и трис(4-метилпиридин-2-ил)фосфин (82%), которые они использовали для синтеза фосфинхалькогенидов (Ch = S, Se), которые в свою очередь для получения комплексов Fe(II).^[488-489]

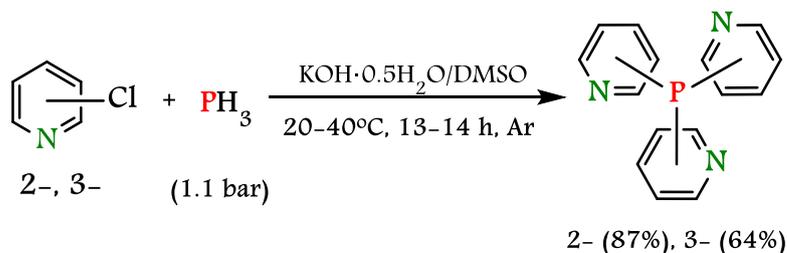
Схема 65.



С целью логического продолжения развиваемой нами новой общей методологии фосфинирования и фосфинилирования электрофилов элементарным фосфором, мы исследовали реакцию более коммерчески доступного и недорогого 2-хлорпиридина²⁹ с элементарным фосфором в том же синтезе. Однако, в работе^[305] сообщалось, что 2-хлорпиридин давал лишь 3–5% три(2-пиридил)фосфина при полной конверсии 2-хлорпиридина. Следует отметить, что во всех известных вышеприведенных методах синтеза трис(2-пиридил)фосфина в качестве 2-галогенпиридина используют только 2-бромпиридин, хотя 2-хлорпиридин коммерчески более доступен.²⁹

Однако есть патентная информация (O. Stelzer),^[490] что трис(пиридил)фосфины можно получать фосфинированием 2- и 3-хлорпиридинов фосфином в сверхосновной системе KOH/(DMSO или DME):

Схема 66. Синтез трипиридилфосфинов из фосфина и хлорпиридинов



Нашей технической задачей была разработка эффективного и хемоселективного способа получения целевого продукта (2- Py_3P) на основе 2-хлорпиридина и элементарного фосфора и значительное повышение выхода (2- Py) $_3\text{P}$.

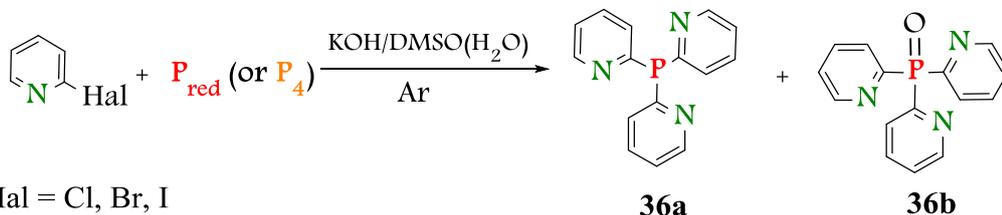
Поставленная цель достигается тем, что красный фосфор взаимодействует с 2-хлорпиридином в инертной атмосфере (аргон) при нагревании (100–135°C, 1–5 ч) в присутствии полугидрата гидроксида калия в среде DMSO с использованием небольших добавок воды при мольном соотношении реагентов 2- $\text{PyCl} : \text{P} : \text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 0.05 : (0.10-0.15) : (0.15-0.31) : (0.06-0.11)$.^[491-492]

²⁹ Цены для 2-хлор- и 2-бромпиридинов отличаются более чем в 3 раза (в зависимости от поставщика).

После серии экспериментов с красным фосфором и 2-хлоропиридином мы обнаружили синтетически подходящие условия, при которых выход трис(2-пиридил)фосфина (**36a**) достигает 70% (таблице 13, оп. 9). При этом наблюдается хорошая селективность (по отношению к фосфину **36a**) и чистота его достигает 99–99,5%.

Оказалось, что белый фосфор реагирует с 2-хлор- и 2-бромпиридинами при более низкой температуре (соответственно 100 и 75°C) с образованием, в случае хлорпиридина, смеси 1 : 1 как фосфина **36a**, так и его оксида **36b** с общим выходом 21%, конверсия 2-РyCl составляла 65% (Таблица 13, оп. 12), в то время как с 2-бромпиридином был выделен только фосфин **36a** (Таблица 13, оп. 14).

Таблица 13. Фосфинирование 2-галогенпиридинов элементарным фосфором



№ оп.	Hal	P	Эквивалентное соотношение 2-РyHal : P _{red} : КОН·0.5Н ₂ О ^а	Т, °С	t, ч	Конверсия 2-РyHal, %	Выход, ^б %	
							36a	36b
1	Cl	P _{red}	1:2:3	75	3	73	1	-
2	Cl	P _{red}	1:2:3	100	3	74	30	следы
3	Cl	P _{red}	1:2:3	125	3	75	51	следы
4	Cl	P _{red}	1:2:4:6	125	1	79	69	следы
5	Cl	P _{red}	1:2:4:6	125	2	~100	57	1%
6	Cl	P _{red}	1:2:4:6	125	3	~100	57	2%
7	Cl	P _{red}	1:2:4:6	125	5	~100	51	2%
8	Cl	P _{red}	1:2:4:6	135	1	~100	38	-
9	Cl	P _{red}	1:3:4:6	125	1	~100	70	-
10	Cl	P _{red}	1:2:6	125	3	~100	48	следы
11	Cl	P _{red}	1:2:3 ^в	125	3	89	12	-
12	Cl	P ₄	1:2:3	100	3	65	10	11
13	Br	P _{red}	1:2:3	100	3	100	62	10
14	Br	P ₄	1:2:3	75	3	-	50	следы
15	I	P _{red}	1:2:3	75	3	-	<1	-
16	I	P _{red}	1:2:3	125	3	-	-	5
17	I	P _{red}	1:2:3	^г	0,3	-	-	21

а) Дополнительные компоненты реакционной смеси: Н₂О (2 мл), DMSO (50 мл), Аг.

б) выход рассчитан с учетом прореагировавшего 2-РyHal.

в) NaOH использован вместо КОН·0.5Н₂О

г) вместо конвекционного нагрева использовано МВИ (300 Вт)

Как видно из [таблицы 13](#), условия синтеза фосфина **36a** из 2-хлорпиридина значительно более жесткие по сравнению с условиями для 2-бромпиридина ([оп. 4 vs. 13](#)). Обратите внимание, что синтез фосфина **36a** на основе 2-бромпиридина из красного фосфора, в отличие от синтеза 2-хлорпиридина, не является хемоселективным: наряду с целевым фосфином **36a** (выход 62%) образуется 10% соответствующего фосфиноксида **36b** ([оп. 13](#)). Кроме того, условия этого синтеза не переносятся на 2-хлорпиридин (выход **36a** составляет всего 30% при конверсии 74%, [оп. 2](#)). Исходя из серии экспериментов, частично представленных в [таблице 13](#), наилучшими условиями для синтеза фосфина **36a** из 2-хлорпиридина являются следующие: соотношение реагентов 2-РyHal : P : KOH·0.5H₂O = 1 : 2-3 : 4.6, ДМСО (50 мл), 125°C, 1 ч, Ar ([оп. 4, 9](#)). В этих условиях конверсия 2-хлорпиридина была неполной (79%), и выход фосфина **36a** достиг 69-70%. Синтез легко масштабируется и здесь был реализован в граммовой шкале. Реакция в основном хемоселективная: в реакционной смеси был обнаружен только соответствующий фосфиноксид (следовые количества, ЯМР ³¹P).

Как следует из [таблицы 13](#), выход фосфина **36a** сильно зависит от температуры, изменяющейся от 1 до 51% в интервале 75-125°C ([таблица 13, оп. 1-4](#)).

Соотношение P : KOH·0.5H₂O также является важным параметром реакции: при той же температуре (125°C) и времени (3 ч) выход достигает 57%, когда это соотношение составляло 2 : 4.6 ([таблица 13, оп. 6](#)), тогда как при низких (2 : 3) или более высоких (2 : 6) выход снижался ([Таблица 13, оп. 3, 10](#)).

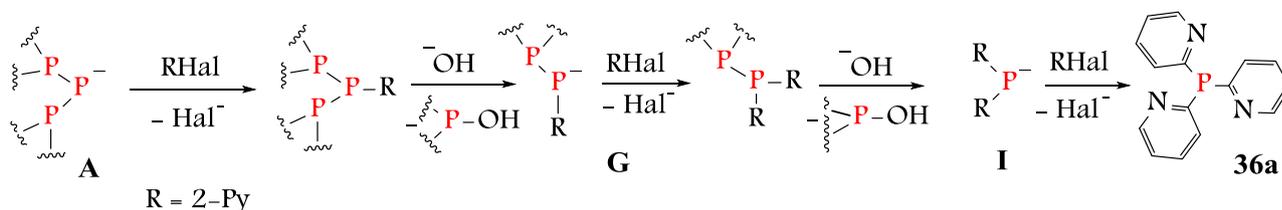
В лучших условиях: 125°C, 1 ч, мольное соотношение 2-РyCl : P : KOH·0.5H₂O : H₂O = 1 : 2-3 : 4.6 : 2.2, выход трис(2-пиридил)фосфина достигает 69-70%, его чистота при этом составляет 99.5% ([Таблица 13, оп. 4 и 9](#)).

Проведение реакции при 100°C (3 ч) при прочих равных условиях приводит к неполной конверсии 2-хлорпиридина (74%) и уменьшению выхода фосфина **36a** до 30% ([Таблица 13, оп. 2](#)). Дальнейшее увеличение температуры реакции до 135°C приводит к снижению выхода продукта до 38% ([Таблица 13, оп. 8](#)). Выход целевого продукта падает до 59% при добавлении в реакционную смесь в 2 раза меньшего количества воды (0.56 ммоль). Увеличение времени реакции 2-3 ч, приводит к уменьшению выхода до 57%, конверсия 2-хлорпиридина 100% ([Таблица 13, оп. 5, 6](#)). Еще более длительное время реакции 5 ч приводит к уменьшению выхода фосфина **36a** на 19% ([Таблица 13, оп. 7](#)). Такое падение выхода трис(2-пиридил)фосфина связано с постепенным деградированием продукта реакции в основной среде, как ранее отмечалось в литературе.^[493] Увеличение в 1.5 раза концентрации красного фосфора и полуhydrата

гидроксида калия приводит к увеличению выхода фосфина **36a** до 70%. Дальнейшее увеличение полуhydrата гидроксида калия в 2 раза приводит к снижению выхода до 48% (Таблица 13, оп. 10). Замена гидроксида калия на гидроксид натрия при прочих равных условиях приводит к понижению выход фосфина **36a** до 12% (Таблица 13, оп. 11). Увеличение количества ДМСО в 1.5 раза приводит к понижению выхода фосфина **36a** до 52%.

Преимущество и наиболее специфическая особенность разработанного таким образом синтеза заключается в том, что ни первичные, ни вторичные соответствующие фосфины не были зафиксированы (ЯМР ^{31}P) в любых количествах в реакционных смесях. Это явление, вероятно, связано с многофазной природой реакционной смеси, состоящей из жидкой фазы (~ 95% водн. DMSO и 2-галопиридина) и ряда твердых фаз (красный фосфор, нерастворимые полифосфидные олигомеры, возникшие в результате разрыва связи P-P полимерной сетки фосфора и частицы KOH, едва растворимые в DMSO). Полифосфидные олигомеры с короткой цепью (**A**) постепенно экстрагируются в небольших количествах в жидкую фазу, где они вступают в реакцию с подавляющим избытком галопиридинов. Это приводит к быстрому образованию фосфина **36a** через первичные (**G**) и вторичные (**I**) промежуточные фосфиновые предшественники (схема 67).

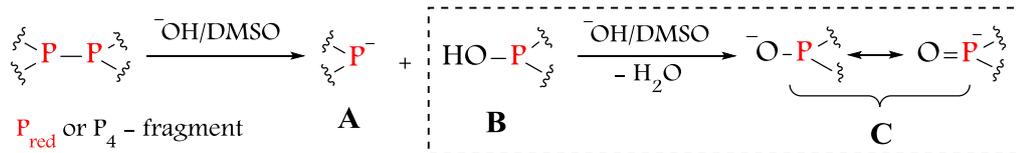
Схема 67. Предположительный механизм образования Py_3P



Ожидается, что скорость каждого следующего акта нуклеофильного замещения должна увеличиваться при переходе от фосфида **A** к промежуточным соединениям **G** и **I** из-за прогрессирующего усиления нуклеофильности промежуточных соединений. Плохая растворимость KOH в DMSO, и, следовательно, его низкая концентрация в жидкой фазе, объясняет неспособность гидроксид-иона конкурировать с фосфид-анионным компонентом **A**, **G**, **I** за нуклеофильное замещение иона галогена в молекуле 2-галопиридина.

В конце концов, как и предполагалось ранее, молекулы 3D-полимера элементарного фосфора (P_{red} и P_4) фактически разбираются в многофазной суперосновной системе типа KOH/DMSO для первоначального генерирования полифосфидных **A** и полифосфинитных **C** частиц, включая микро, субмикро и наноразмерные (схема 68):

Схема 68. Прототипы анионов, возникающих при расщеплении P-P-связи в молекулах полимера фосфора под действием анионов OH



Анионы **A** и **C** (как и их более короткие олигомеры, см. [Схему 68](#)) перехватываются подходящим электрофилом (здесь 2-хлор- или 2-бромпиридины), давая соответствующий третичный фосфин или его оксид.^[305, 448] Фактически, реальная реакционная смесь представляет собой динамически изменяющийся коктейль из P^- и $\text{P}(\text{O})^-$ центрированных анионов с различным числом атомов фосфора.

Формально конечным результатом разборки фосфорно-полимерной сетки может быть смесь анионных частиц: P^{3-} , P^{2-}OH , $\text{H}_2(\text{O})\text{P}^-$, $(\text{O}^-)\text{-P}(\text{OH})_2$ и, иногда, их четыре координированных таутомера, из которых происходят третичные фосфины, фосфиноксиды и фосфиновые кислоты.

Здесь мы сравнили также экспериментальные и квантово-химические особенности этого синтеза, включая рационализацию начальной стадии этого нетрадиционного тройного нуклеофильного замещения у фосфор-центрированных нуклеофилов, генерируемых *in situ* системой $\text{P}_{\text{red}}/\text{KOH}/\text{DMCO}$.^[491-492]

Эта простейшая схема может оправдать выбранные модели для квантово-химической оценки (указанной ниже) исследования реакции. Предполагается, что ход реакции зависит от зарядовой и орбитальной согласованности между электрофилами (в данном случае 2-галопиридинами) и P-центрированными анионами.

Для рационализации различий в характеристиках реакционной способности 2-хлор- и 2-бромпиридинов по отношению к анионам полифосфида **A** и полифосфинита **C** мы провели квантово-химический расчет значений атомного заряда и локализации LUMO/HOMO в этих электрофилах и P-нуклеофилах, используя H_2P^- и $\text{H}_2\text{P}(\text{O})^-$ как простейшие модели. Молекулярные структуры были оптимизированы с использованием метода MP2, а электронная структура была проанализирована с использованием методов «натуральных связывающих орбиталей» (NBO) и «внешне-валентной функции Грина» (OVGF). В расчетах использовались базисы cc-pVTZ. Соответствующие молекулярные характеристики, выбранные из всего тела вычисленных данных, приведены в [таблицах 14 и 15](#).

Как следует из [таблицы 14](#), разность зарядов при C2 в пользу 2-хлорпиридина (0.25 против 0.19). Разница в локализации LUMO у одного и того же углерода (который не имеет

значительного компонента у этого атома) невелика. Следующая незанятая орбиталь, расположенная выше (LUMO+1), имеет ярко выраженный характер C2, который несколько сильнее у 2-хлорпиридина, чем у 2-бромпиридина. Отрицательный заряд в анионе H_2P^- локализован на атоме P (-0.78), в то время как в анионе $\text{H}_2\text{P}(\text{O})^-$ атом P заряжен положительно (+0.79), а отрицательный заряд локализован на атоме O (-1.28).

Таблица 14. Атомные заряды NBO для атома C2 (а.е.), характер орбитального C2 (молекулярная орбитальная доля, локализованная на атоме C2) и энергии орбиты, рассчитанные с использованием метода OVGF (эВ) для 2-хлорпиридина и 2-бромпиридина

Молекула	Заряд на C2	Орбитальный C2 характер		Орбитальная энергия, eV	
		LUMO	LUMO+1	LUMO	LUMO+1
2-хлорпиридин	+0.25	0.07	0.26	1.23	1.63
2-бромпиридин	+0.19	0.09	0.24	1.18	1.54

Таблица 15. Атомные заряды NBO (а.и.), заселенности атомов Малликена в НОМО (единицы – электроны) и энергии НОМО, рассчитанные с использованием метода OVGF (эВ) для анионов H_2P^- и $\text{H}_2\text{P}(\text{O})^-$

анион	заряд на атоме P	НОМО атомная заселенность (электроны)	НОМО энергия, eV
H_2P^-	-0.78	1.98	-0.70
$\text{H}_2\text{P}(\text{O})^-$	+0.79	1.12	-1.94

Поэтому, ввиду небольшой разницы положительных зарядов на атоме C2 2-хлор- и 2-бромпиридинов (табл. 14), заряд-контролируемое нуклеофильное замещение с участием анионов H_2P^- и $\text{H}_2\text{P}(\text{O})^-$ в этом случае маловероятно. Следовательно, образование третичного фосфина **36a** должно быть отнесено к орбитально-контролируемому процессу. Энергетические зазоры между LUMO+1 электрофилов (2-хлор- и 2-бромпиридины) и НОМО H_2P^- нуклеофила (2.33 и 2.24 эВ соответственно) указывают на то, что можно ожидать более высокую

реакционную способность 2-бромпиридина, что согласуется с результатами эксперимента (Таблица 13). Следует отметить, что соответствующие энергетические зазоры LUMO+1/HOMO для частиц $\text{H}_2\text{P}(\text{O}^-)$ значительно больше (3.57 и 3.48 эВ соответственно), что обуславливает их участие в нуклеофильном замещении атомов галогена в 2-хлор- и 2-бромпиридинах менее благоприятным, хотя для 2-бромпиридина немного более вероятен. Последнее объясняет образование соответствующего фосфиноксида в случае 2-бромпиридина (таблица 13, оп. 13). Однако из-за простейшего приближения, принятого здесь для сложных Р-центрированных анионов, в реальной реакционной смеси эффективные частицы с концевыми полифосфинит- $\text{HP}(\text{O}^-)$ могут иметь значительно меньшую энергетический зазор LUMO+1/HOMO, что может привести к образованию третичных фосфиноксидов и фосфиновых кислот, как уже сообщалось ранее.^[423, 425-427, 494-495] Очевидно, что структура и реакционная способность образующихся полифосфид-анионов должны зависеть от аллотропного состояния фосфора и условий реакции. Это может объяснить, почему трис(2-пиридил)фосфиноксид **36b** вместе с соответствующим фосфином **36a** образуется в реакции с белым фосфором (таблица 13, оп. 12).

В заключение следует отметить, что фосфинирование 2-хлор- и 2-бромпиридинов в многофазной суперосновной системе красный фосфор/КОН/ДМСО дает трис(2-пиридил)фосфин с выходом до 70%. Селективность этого тройного замещения в одном реакторе у Р-центрированных нуклеофилов объясняется многофазным характером реакционной смеси, в которой аниогенные частицы олигофосфидов постепенно доставляются в жидкую фазу, обогащенную большим избытком 2-галогенпиридинов. Орбитальный контроль предпочтителен для первого акта нуклеофильного замещения атомов галогена в 2-хлор- и 2-бромпиридина, причем более выражен для последнего.

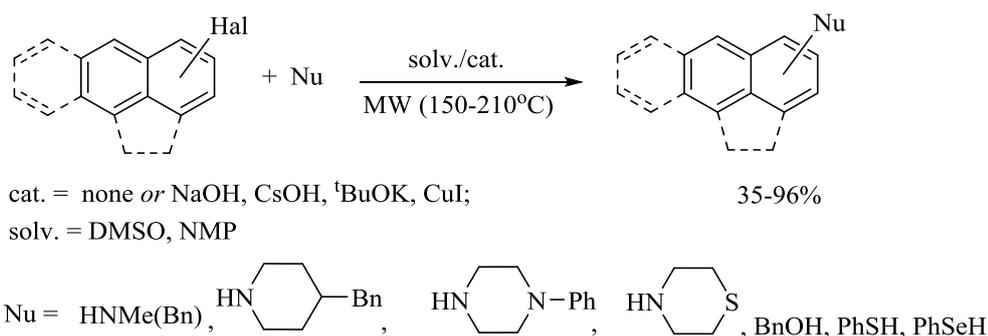
1.2.1.3. Арилгалогениды в реакциях радикально-нуклеофильного замещения ($S_{RN}1$) в системе элементный фосфор/КОН/ПАКР

1.2.1.3.1. Фосфинирование 1-галогеннафталинов красным фосфором в системе КОН/ДМСО

1.2.1.3.1.1. 1-Бромнафталин

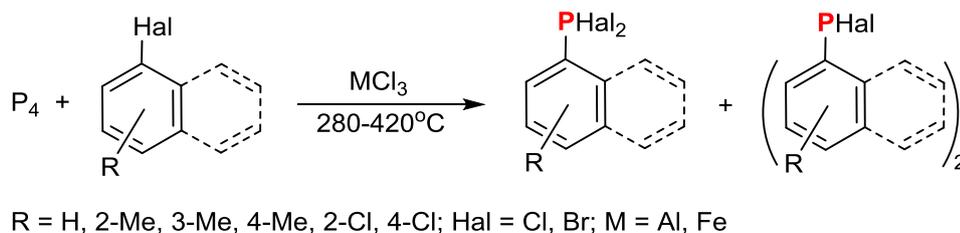
Выше было показано, что в реакцию Трофимова-Гусаровой довольно легко вступают соединения, которые имеют $C_{sp^3}-Hal$ связь такие как алкил-, арилалкил- и аллилгалогениды.^[112, 213, 228, 264, 272] В то же время попытки провести реакцию элементарного фосфора с галогенбензолами в указанных сверхосновных системах не увенчались успехом.^[113] Однако известно, что галоген достаточно легко замещается в нафталиновом, антраценовом и фенантроновом ядрах разными нуклеофилами (-N, -O, -S, -Se) в присутствии супероснований ($tBuOK/NMP$, $tBuOK/DMCO$, $CsOH/DMCO$) или без, под действием дополнительных условий (МВИ, УФ и др.), давая региоселективно продукты замещения с высокими выходами^[496].

Схема 69.



Что касается фосфора, то американец Kurt Weinberg показал, что в жестких температурных условиях (280–420°C) при использовании кислот Льюиса ($AlCl_3$, $FeCl_3$) белый фосфор взаимодействует с арилгалогенидами, образуя смесь арилдигалоген- и диарилгалогенфосфинов с суммарным выходом 35%^[497].

Схема 70.



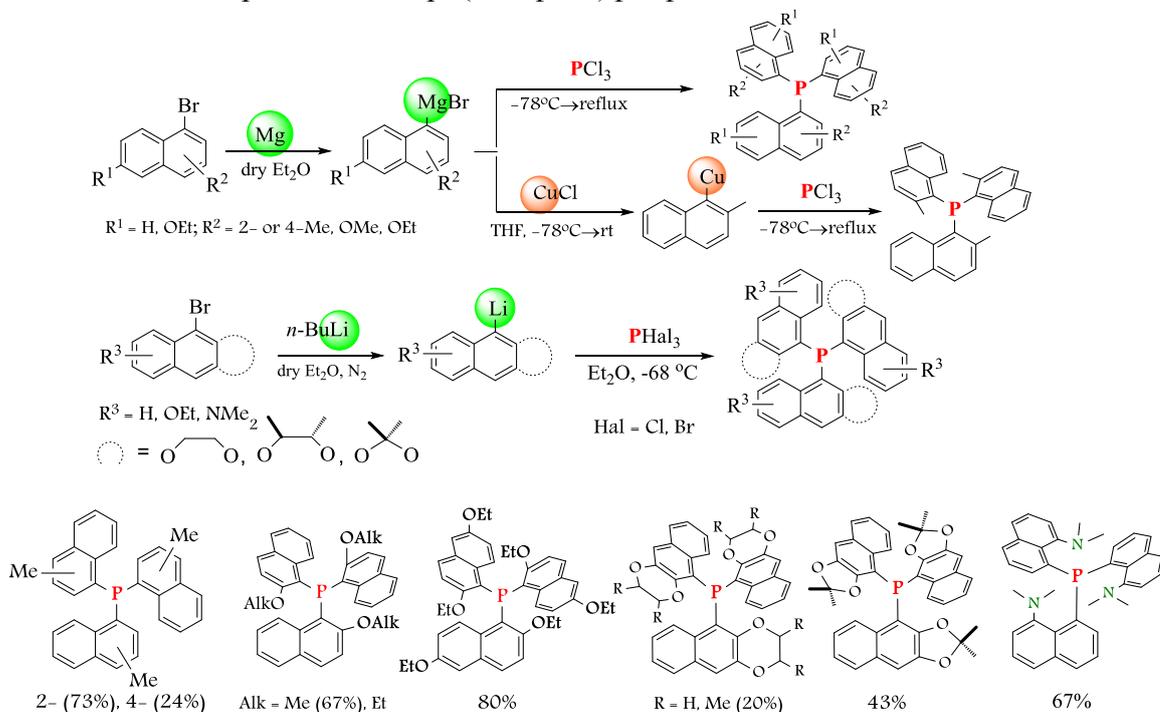
Также сообщалось о реакции красного фосфора с йодбензолом в системе щелочной металл/жидкий аммиак под действием мощного УФ (4 лампы Philips, высокого давления),

которая как утверждают авторы статьи протекает по $S_{RN}1$ механизму (схема 39, см. раздел на стр. 46).^[418, 420] Vornancini и Alonso указывают, что в эту реакцию также вступает и хлорбензол, однако выход ФОС уже ниже. Тем не менее, уже было известно, что 1-бром- и 1-хлорнафталины охотно участвуют в $S_{RN}1$ реакциях (например с тиолят- и селенолят-, енолят-анионами) только под действием стимуляторов, таких как электрический ток^[498] или УФ.^[499-504] С Ph_2P^- -анионами 1-галонафталины взаимодействует в жидком аммиаке только в присутствии амальгамы натрия (источник электронов)^[505] или под действием УФ.^[506-507]

В литературе нет явных данных о прямом фосфинировании 1-бромнафталина элементарным фосфором с получением три(1-нафтил)фосфина. Последний, представляющий собой стерически затрудненный третичный фосфин,^[355] как было установлено, является превосходным лигандом для металлокомплексных катализаторов, индуцирующих многие типы превращений. Так, например, этот лиганд был использован для получения комплексов,^[508-513] проявляющих высокую каталитическую активность в реакциях кросс-сочетания,^[513-517] синтеза диарилкетонов^[518] и спиртов,^[519-520] гидрирования,^[521-523] циклизации^[524] и реакция восстановления,^[525] а также комплексы, обладающие интенсивной долгоживущей люминесценцией и фотолюминесценцией.^[526]

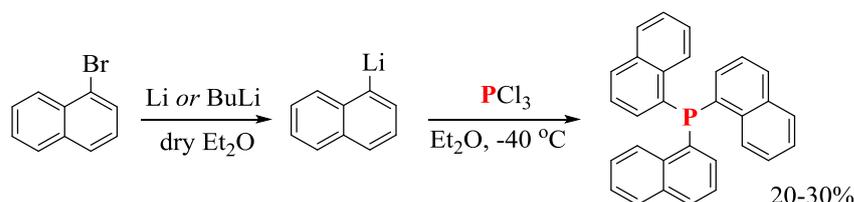
Традиционно, все известные структурные аналоги три(1-нафтил)фосфина (схема 71) синтезируются на основе PCl_3 и металлоорганических соединений:

Схема 71. Известные производные три(1-нафтил)фосфина



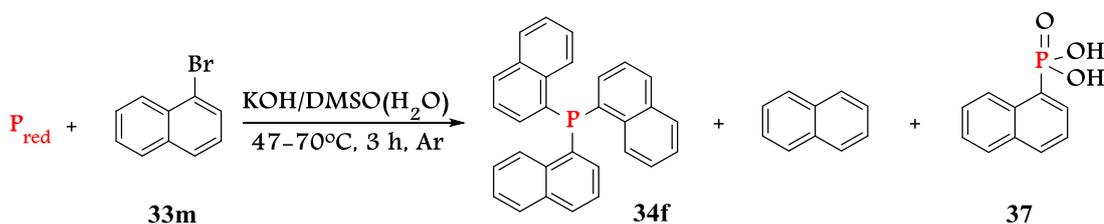
Так известные синтезы три(1-нафтил)фосфина являются многостадийными и трудоемкими и требуют агрессивных и ядовитых галогенидов фосфора и легковоспламеняющихся нестабильных металлорганических реагентов.^[397, 527-531] Например, три(1-нафтил)фосфин был получен из 1-бромнафталина, металлического Li (или n-BuLi) и трихлорида фосфора в абсолютном диэтиловом эфире с выходом 20-30% (схема 72). Однако это не всегда успешные синтезы! Несколько личных попыток получить три(1-нафтил)фосфин из реактива Гриньяра и PCl₃ приводили лишь к очень низким выходам целевого фосфина и огромным усилиям по обработке такого синтеза.

Схема 72. Синтез три(1-нафтил)фосфина



Поэтому разработка простого и прямого подхода к синтезу три(1-нафтил)фосфина представляет собой важную задачу. Мы изучили прямую реакцию красного фосфора с 1-бромнафталином (BrNp, **33m**) в суперосновной системе KOH/DMCO.^[494] Оказалось, что реакция протекает в данной системе в присутствии небольшого количества H₂O (в качестве сокатализатора) при 47-70°C в течение 3 часов в атмосфере аргона, что позволило нам получить фосфин **34f** с выходом 10% (схема 73). Помимо целевого фосфина, в реакционной смеси образовались нафталин (NpH, 27%) и фосфоная кислота **37** (4%).

Схема 73. Реакция красного фосфора с 1-бромнафталином



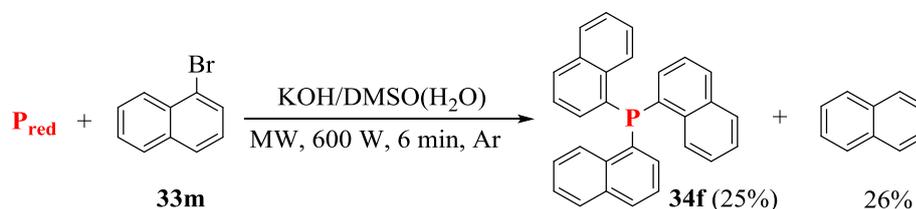
Кроме того, два изомера бинафталина (**38**, [MH]⁺ с m/z 253) и 1-[(метилсульфинил)метил]нафталин (**39**, M⁺, 204) (см. схему 75, их общий выход составляет ~1%) были идентифицированы в реакционной смеси (MS).

В присутствии гидрохинона реакция практически прекращалась: образовывались только кислота **37** и нафталин с выходами 6 и 3%, соответственно. В отсутствие KOH красный фосфор практически не реагировал с 1-бромнафталином.

Для данного типа реакций DMSO оказался наиболее универсальным растворителем. Тогда как оказалось, что в НМРА даже при 120–145°C реакция фосфинирования 1-бромнафталина красным фосфором дает лишь следовые количества динафтилфосфиноксида и неидентифицированных ФОС. В большей степени 1-бромнафталин просто возвращается.

Общеизвестно, что микроволновое излучение может быть очень эффективным для инициирования реакций $S_{RN}1$.^[506, 532–533] Так, микроволновая активация (600 Вт, 6 мин) системы красный фосфор/33m/КОН/DMSO/H₂O повысила эффективность, хемоселективность и скорость (в 30 раз) реакции с получением фосфина 34f с выходом 25% (с учетом конверсии), при этом образуется нафталин с 26% выходом (схема 74).

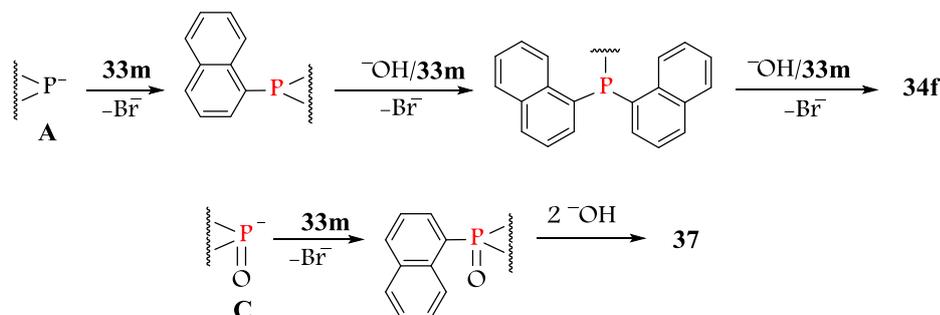
Схема 74. Микроволновая версия реакции 1-бромнафталина с красным фосфором



Интересно, что ультразвуковое облучение (1.5 часа, 120–125°C) этой реакции дает в основном нафталин (58%), тогда как соединения 34f и 37 обнаруживались только в следовых количествах.

Правдоподобный механизм фосфинирования 1-бромнафталина можно рационализировать следующим образом (схема 75). Реакция инициируется образованием полифосфид- (A) и полифосфинит- (C) анионов (стадия 1) из красного фосфора под действием супероснования.^[422] Затем анионы A и C взаимодействуют с электрофилом 33m. В конце концов, фосфин 34f образуется из полифосфид-анионов (стадия 2), тогда как кислота 37 может быть получена из полифосфинит-анионов (стадия 3).

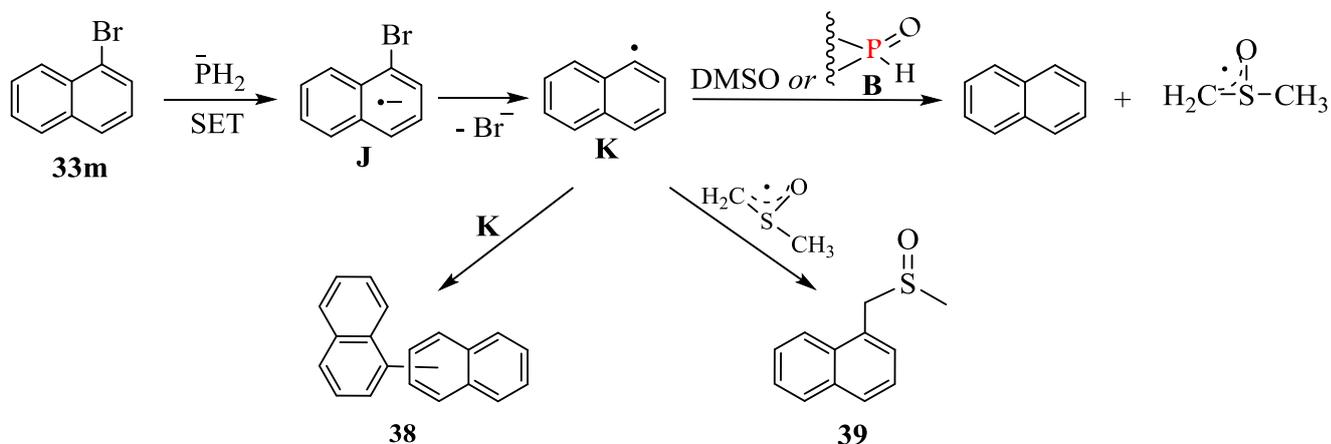
Схема 75. Вероятный механизм фосфинирования 1-бромнафталина.



Однако механизм Схемы 75 не полностью соответствует данным по ингибированию гидрохиноном в данной реакции. Кроме того, это не позволяет объяснить образование

нафталина и его производных: бинафталинов и сульфенилметилнафталина. Можно предположить, что механизм образования соединений NpH , **38** и **39** заключается в генерации анион-радикала **J** посредством переноса электрона (SET) от фосфид-аниона³⁰ к бромиду **33m** (стадия инициации).^[504, 506-507, 535] Наиболее характерным превращением при одноэлектронном восстановлении является дегалогенирование, обусловленное склонностью анион-радикалов галогенаренов к фрагментации по связи Ar-Hal с образованием арильного радикала и аниона галогена. Конечным результатом является замена галогена на водород (гидродегалогенирование) или фосфор (фосфинирование). Так радикал-анион J^{31} при фрагментации (скорость распада $k_1 = 2 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$ в ДМСО^[536-538]) дает 1-нафтильный радикал **K** и анион брома.^[498-499, 501] Известное взаимодействие радикала **K** с DMSO (или полифосфинитными частицами) за счет отщепления атома водорода (скорость отрыва $k_2 = 1 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$ в DMSO^[538]) дает нафталин и радикал DMSO. Последний реагирует с радикалом **K** с образованием соединения **39**. Образование бинафталинов **38** происходит в результате рекомбинации радикала **K** (схема 76).

Схема 76. Пути образования побочных продуктов.



Хотя судя по работе,^[538] высокая вероятность (>50%), что радикал **K** просто быстро принимает на себя еще 1 электрон от полифосфид-аниона посредством переноса электрона с образованием аниона нафталина по уравнению: $\text{Np} \cdot + 1e \rightarrow \text{Np}^-$, который гасится уже протонами воды с образованием нафталина: $\text{Np}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NpH} + \text{HO}^-$.

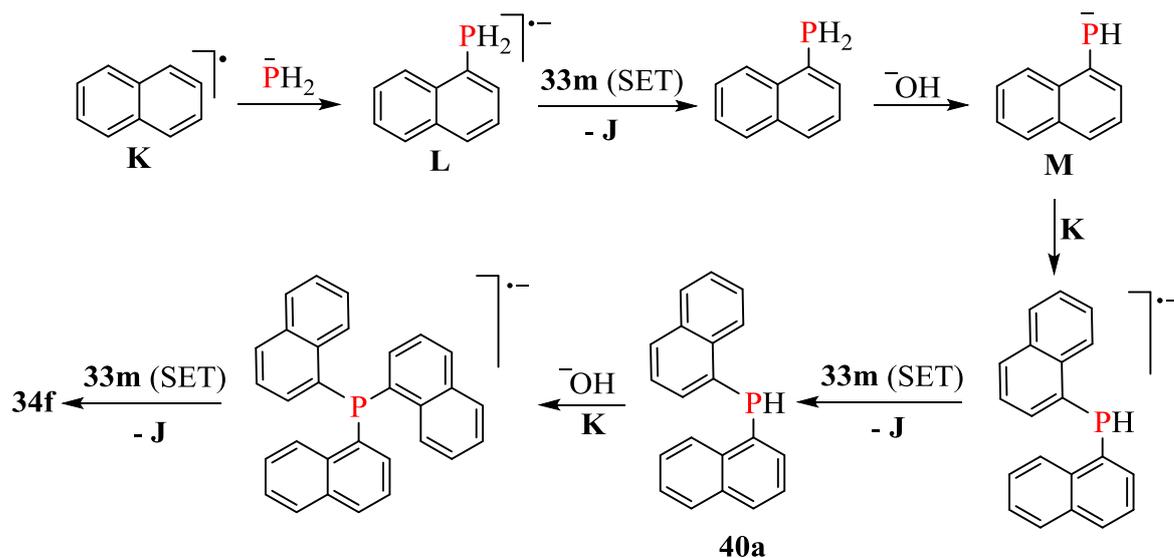
Механизм одноэлектронного переноса исследуемой реакции также может быть ответственен за образование фосфина **34f** из красного фосфора и 1-бромнафталина.

³⁰ Также известны данные,^[534] что перенос электрона возможен с комплексного основания, образованного при взаимодействии KOH с ДМСО, но только под действием мощного УФ >400 нм.

³¹ Склонность анион-радикалов галогенаренов к фрагментации создает значительные трудности для их исследования физическими методами, в первую очередь методами электрохимии и ЭПР.

Согласно,^[504-507, 535] радикал **K** может реагировать с фосфид-анионами с образованием нового радикального аниона **L** (схема 77). Перенос электрона с анион-радикала **L** на бромид **33m** приводит к образованию 1-нафтилфосфина и анион-радикала **J**, который продолжает цикл распространения цепи ($S_{RN}1$, схема 77). Известно,^[539] что 1-бромнафталин обладает более высоким сродством к электрону, чем продукт замещения (в данном случае, 1-нафтилфосфин), что способствует удалению дополнительного электрона из его радикального аниона.

Схема 77. Синтез фосфина **34f** по реакции радикального нуклеофильного замещения ($S_{RN}1$).



Кроме того, 1-нафтилфосфин в присутствии сильного основания тут же дает фосфид-анион **M**. Последний реагирует с радикалом **K** с последующим переносом электрона на бромид **33m** с образованием продукта дивалентности, ди(1-нафтил)фосфина (**40a**), который в конечном итоге дает (через ту же последовательность реакции) продукт тривалентности, три(1-нафтил)фосфин **34f**.

Этот механизм согласуется с данными, полученными для реакции галонафталинов с $S-$ ^[506, 540-543] $N-$ ^[544] $O-$ ^[544-545] $P-$ ^[505-506, 535] $S-$ ^[498-501, 537, 544, 546] $As-$ центрированными нуклеофилами.^[543, 547-548] Кроме того, в спектрах ЭПР зарегистрирован плохо разрешенный сигнал ($g = 2,0034$, $\Delta H = 10$ Гс). Согласно,^[549-551] анион-радикал ди(1-нафтил)фосфина и трифенилфосфина обладают сходными свойствами. Таким образом, мы предполагаем, что зарегистрированный сигнал может быть отнесен к анион-радикалу три(1-нафтил)фосфина или нафталина, стабилизированного на поверхности красного фосфора.

Наиболее яркой особенностью наблюдаемой реакции является ее хемо- и региоселективность, а именно образование только три(1-нафтил)фосфина без фиксации

первичного и вторичного фосфинов в реакционной смеси. Более удивительно, что каждое последующее сочетание (второе и третье) нафтильного радикала встречает все возрастающее стерическое препятствие. Это явление может быть результатом высокой стационарной концентрации нафтильных радикалов и легкой диссоциации 1-нафтилфосфина и ди(1-нафтил)фосфина в соответствующие анионы из-за электронно-акцепторных свойств нафтильных радикалов.

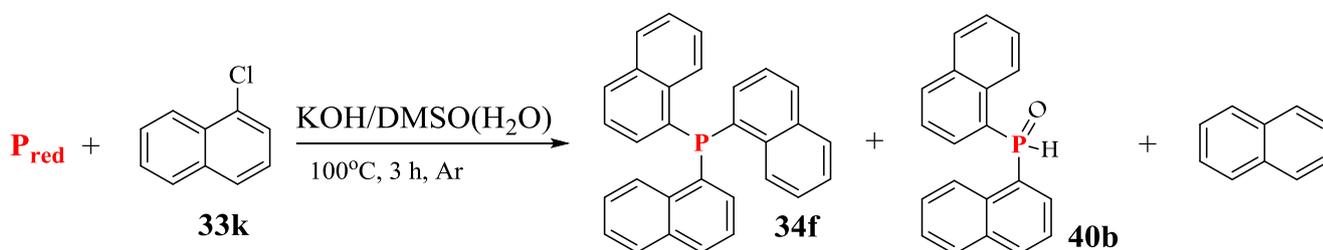
Таким образом, впервые была выполнена прямая реакция красного фосфора с 1-бромнафталином в суперосновной системе KOH/DMSO (включая версию с микроволновым облучением). На основе этой реакции был разработан простой синтез три(1-нафтил)фосфина в одном сосуде, превосходного лиганда, который приобретает все большую популярность для металлокомплексных катализаторов, индуцирующих многие типы превращений.

Наличие сильного электроно-донора, такого как MeO-группы во 2-положении нафталинового кольца, приводит к дезактивации брома в 1-положении, что нашло отражение в полной нереакционнеспособности 1-бром-2-метоксинафталина в реакции с красным фосфором в выше указанных условиях.

1.2.1.3.1.2. 1-Хлорнафталин

1-Хлорнафталин³² оказался более реакционноспособным по отношению к фосфинированию красным фосфором. Так реакция 1-хлорнафталина с красным фосфором протекает более эффективно в системе KOH/ДМСО давая преимущественно продукт полного замещения – трис(1-нафтил)фосфин (**34f**) при высокой температуре (85°C) и неполного – вторичный фосфиноксид (**40b**) при (50–70°C). В некоторых случаях видим образование небольшого количества нафталина.

Схема 78.



³² Однако, в виду того, что продажный 1-хлорнафталин поставляется в виде смеси двух изомеров (содержание 2-хлорнафталина ~15-20%), что обусловлено способом его промышленного получения, то в результате реакции мы наблюдали образование гаммы смешанных изомерных фосфинов и фосфиноксидов, разделение которых затруднительно.

Фосфинирование 1-хлорнафталина красным фосфором в условиях МВИ оказалось не очень эффективным (таблица 16). Как видно из таблицы, выходы три(1-нафтил)фосфина слишком низки для препаративного выделения из смеси образующихся изомеров. Поскольку в продаже имеется только товарный 1-хлорнафталин, загрязненный 2-изомером, то в реакция протекает с образованием большого количества структурных изомеров, из смеси которых удается выделить главный – три(1-нафтил)фосфин.

Таблица 16. Фосфорилирование 1-хлорнафталина красным фосфором

№ оп.	Способ нагрева	t, мин	Выход Np_3P , %	NpH , %
1	МВИ, 200 Вт	10	18	20
2	МВИ, 100 Вт	10	15	10
3	МВИ, 600 Вт	4	20	11

Так при 75°C за 3 ч реакция идет достаточно эффективно, давая преимущественно вторичный фосфиноксид **40b**, который является результатом окисления образующегося фосфина.

Интересно отметить, что три(1-нафтил)фосфин образует сольваты с галогеновыми растворителями (# CHCl_3 , DCM), DMSO, TfOH ^[552], и также способен образовывать фосфониевые соли с галогенводородными кислотами (# HCl, HBr, HI). Три(1-нафтил)фосфин при окислении халькогенами окисляется достаточно легко. Так при долгом стоянии на воздухе три(1-нафтил)фосфин может полностью окислиться до три(1-нафтил)фосфиноксида (**41a**), поэтому его хранить следует в инертной атмосфере вдали от света. Он может легко окисляться горячим ДМСО (при долгом выдерживании) и H_2O_2 (при нагревании) до **41a**, а также элементными серой и селеном до три(1-нафтил)фосфинсульфида (**41b**) и три(1-нафтил)фосфинселенида (**41c**).

Оказалось, что три(1-нафтил)фосфиноксид чрезвычайно плохо растворим во многих органических растворителях (CH_2Cl_2 , 1,4-диоксан, ТГФ, ацетон), ограничено растворим в очень горячих растворителях (таких как PhMe, EtOAc, CHCl_3), лучше растворим в горячих BuOAc, 1,2-ДХЭ, MeCN, ДМСО, NMP, ГМФТА (особенно при диспергировании УЗ). И полностью он не растворим в H_2O , Et_2O . Структура чистого три(1-нафтил)фосфиноксида доказана методами РСА (рис. 12) и ЯМР.

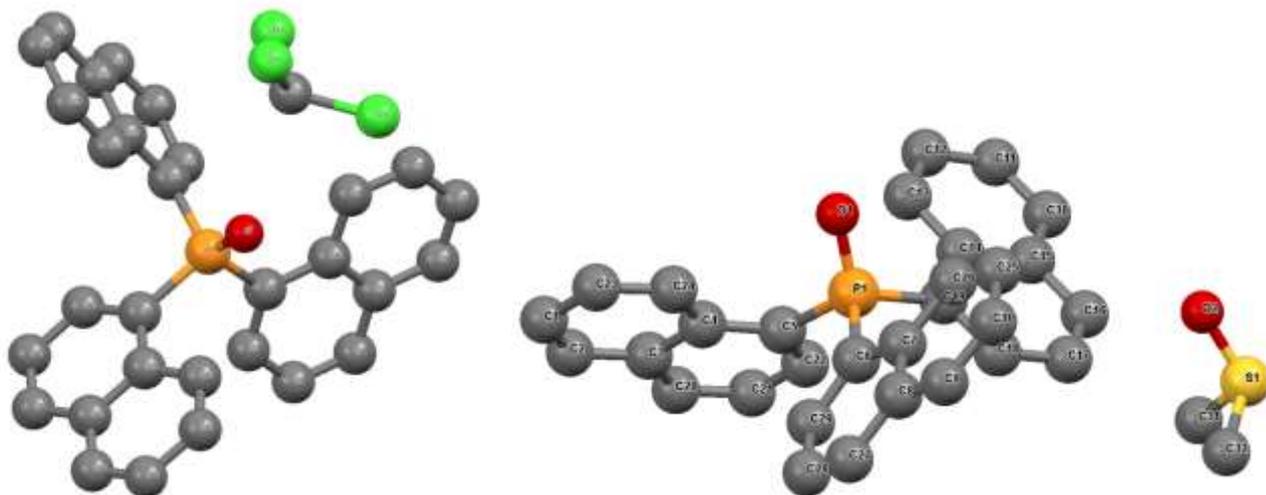
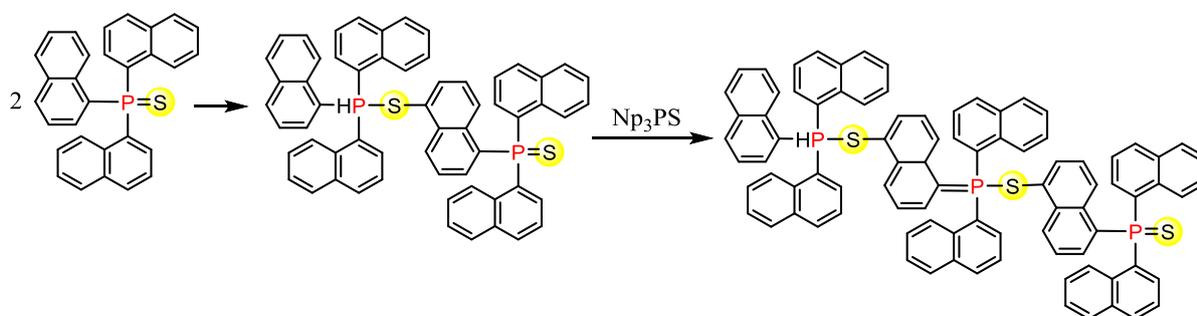


Рисунок 12. Молекулярная структура три(1-нафтил)фосфиноксида **41a** (кристаллосольваты $\text{Np}_3\text{P}=\text{O}$ с CHCl_3 и ДМСО).³³

При получении три(1-нафтил)фосфинсульфида (**41b**) следует иметь в виду способ его получения. Так при нагревании три(1-нафтил)фосфина с элементарной серой в каком-либо инертном растворителе, например в ${}^i\text{PrOH}$, реакция серы возможна не только по атому фосфора, но и по нафталиновым кольцам, приводя к зашиванию, молекулы (Схема 79). В результате образуются полиароматические соединения. Так, например, при перекристаллизации три(1-нафтил)фосфинсульфида из ${}^i\text{PrOH}$ по данным ИК полоса валентного колебания $\text{P}=\text{S}$ связи при 683 см^{-1} уменьшается в 2 раза по сравнению с исходным **41b**. Остальные линии уширяются с небольшим сдвигом, и появляется новая полоса при 743 см^{-1} отнесенная к связи $\nu\text{C}-\text{S}$. ЯМР сигнал ${}^{31}\text{P}$ три(1-нафтил)фосфинсульфида при 42,51 м.д. уширяется и начинает щепиться с появлением рядом стоящих новых сигналов. Плавление начинается при 92°C и при 110°C уже начинается резкий запах, а вещество напоминает по виду расплавленную серу. На хроматограмме появляется множество новых полос.

Схема 79. Зашивка нафталиновых колец при помощи серы при нагревании



Структура чистого три(1-нафтил)фосфинсульфида доказана методами РСА (рис. 13) и ЯМР.

³³ Совместно с сотрудниками лаб. физ. химии к.х.н. Т.Н. Бородиной и к.х.н. В.И. Смирновым

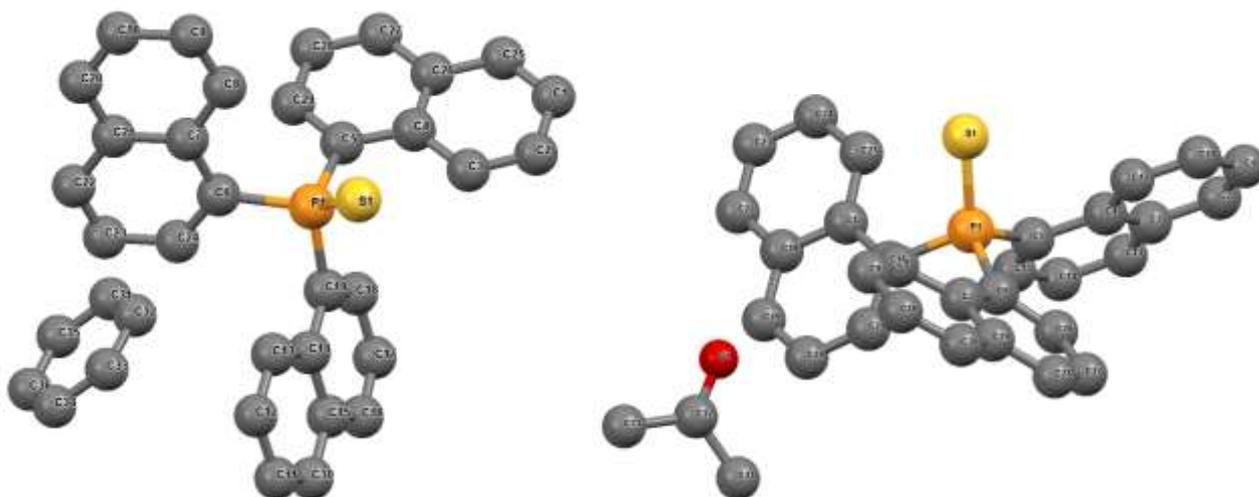


Рисунок 13. Молекулярная структура три(1-нафтил)фосфинсульфида **41b** (кристаллосольваты $\text{Np}_3\text{P}=\text{S}$ с C_6H_6 и ацетоном).³³

Вероятно, тоже свойство катенироваться может наблюдаться и для три(1-нафтил)фосфинселенида (**41c**), поэтому получать его следует окисляя исходный **34f** при низких температурах (# rt).

1.2.1.3.2. Восстановительные реакция 9-галогенантраценов и антраценов в системе красный фосфор/КОН/ДМСО

В этом разделе мы попытались профосфинировать 9-галогенантрацены красным фосфором в суперосновной системе КОН/ДМСО.

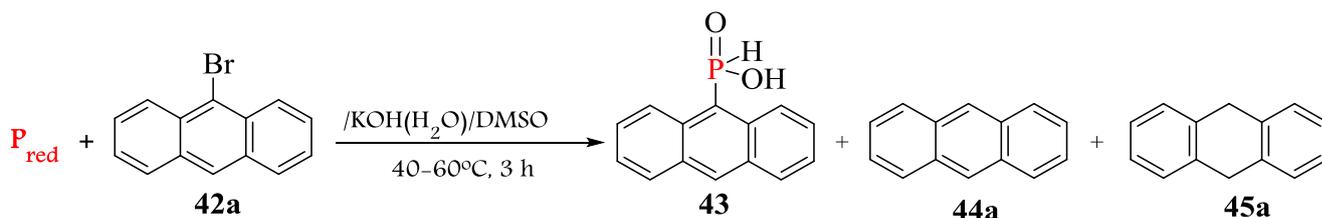
Фосфорорганические соединения, содержащие объемные антраценильные фрагменты, привлекают внимание исследователей как лиганды для металлокомплексов различного назначения,^[397, 553-564] исходные соединения для дизайна люминесцентных материалов^[555, 565-568] (в частности, как элементы молекулярных переключающих устройств^[565]), стабилизаторы наночастиц, применяемых, например, для терапии онкологических заболеваний.^[569]

Для фосфорилирования антраценов или их галогенпроизводных обычно используют галогениды фосфора,^[531, 553-555, 559, 570] алкил- и арилфосфиты^[397, 569, 571-574] или гипофосфиты.^[76] Например, 9-антраценилфосфиновая кислота была синтезирована двухстадийным методом, включающим реакцию тригалогенидов фосфора с антраценилмагнийгалогенидами с последующим гидролизом образующегося дигалогенантраценилфосфина.^[563] Описан также микроволновой синтез 9-антраценилфосфиновой кислоты из 9-бромантрацена и фосфинита анилина в присутствии сложной каталитической системы $\text{Pd}_2(\text{dba})_2 \cdot \text{CHCl}_3 / \text{Xantphos} / \text{Et}_3\text{N}$.^[76]

Одним из наиболее удобных методов формирования связи Р-С и синтеза фосфорорганических соединений является прямая реакция элементарного фосфора с электрофилами в присутствии сильных оснований.^[4-6, 422, 575]

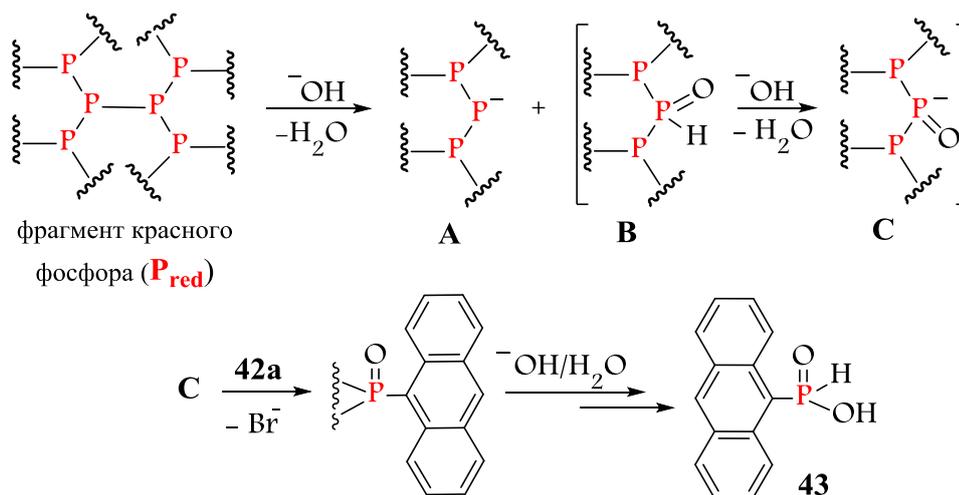
Здесь мы впервые сообщаем о фосфорилировании 9-бромантрацена (1) красным фосфором. Оказалось, что нагревание (40–60°C, 3 ч) бромида 1 и красного фосфора в системе КОН/ДМСО с небольшими добавками воды приводит к образованию 9-антраценилфосфиновой кислоты (2) с выходом до 10% (не оптимизирован). В этих условиях образуются также антрацен (3) и 9,10-дигидроантрацен (4), выход которых 30% и 20%, соответственно (Схема 80). В реакционной смеси присутствуют также следовые количества 9-антрола (данные масс-спектрометрии).

Схема 80. Взаимодействие красного фосфора с 9-бромантраценом в сверхосновной системе



В отсутствие основания реакция фосфорилирования не реализуется. Этот факт подтверждает нуклеофильный характер образования С-Р связи. На первой стадии из элементарного фосфора под действием сверхоснования генерируются фосфорсодержащие нуклеофилы – полифосфид- (А) и полифосфинит- (В) анионы.^[4, 422] Последние реагируют с 9-бромантраценом (42а), образуя кислоту 43 (схема 81).

Схема 81.



При попытке профосфинировать 9-галогенантрацены красным фосфором в суперосновной системе KOH/ДМСО при температуре выше 60°C (85–120°C), оказалось, что они отлично восстанавливаются до соответствующих 9,10-дигидроантраценов. В эту же реакцию вступают и негалогенированные антрацены.

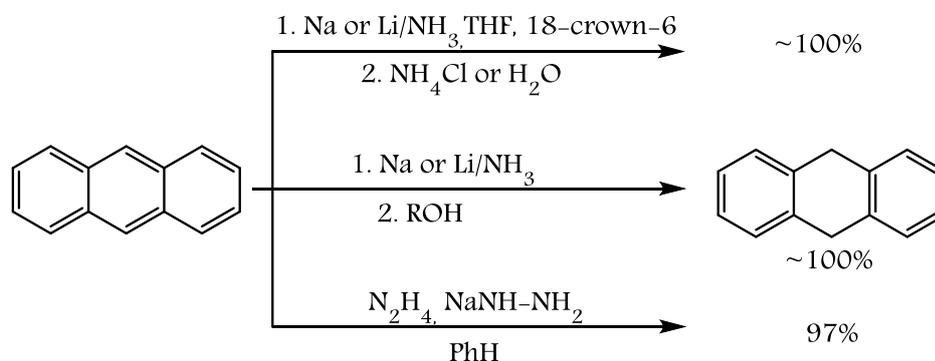
Дигидроантрацены и их N-аналоги привлекают внимание исследователей в качестве водорододонорных растворителей,^[576–583] экстрагентов для удаления посторонних материалов и металлов из масла,^[576–585] добавок к электролиту для вторичных батарей^[586–588] и конденсаторов,^[589] антиоксидантов (стабилизаторов) для полимерных композиций,^[576–583, 590–597] ингибиторов коррозии металлов,^[598–599] эффективных доноров водорода при гидрокрекинге нефти и углей,^[576–583, 600–606] антипиренов для смоляных композиций,^[590–597, 607] фотоинициаторов для органокаталитических процессов,^[608–611] предшественников антикардиоваскулярных и цереброваскулярных препаратов,^[612–614] а также как строительные блоки для приготовления инновационных высокотехнологичных материалов^[615–625] (флуоресцентные хемосенсоры, люминофоры, материалы для органических электронных устройств).



Рисунок 14. Области применения дигидроантраценов и их аза-аналогов

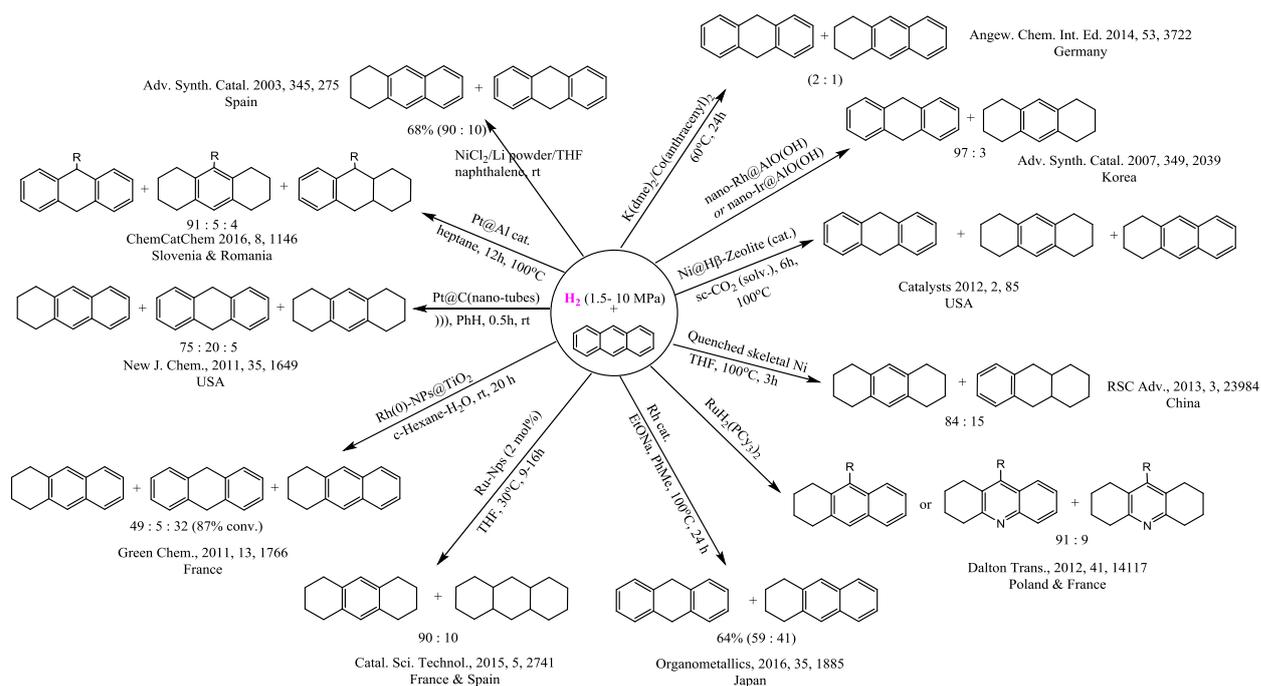
Обычно дигидроантрацены и дигидроакридины синтезируют путем восстановления соответствующих ароматических соединений.^[626-636] Классический метод Берча^[637] для восстановления антрацена с помощью системы $Na/NH_3(ж)/EtOH$ приводит, как правило, к образованию 1,4,5,8, 9,10-гексагидроантрацена.^[626-636]

Схема 81. Восстановление антраценов и их аза-аналогов с использованием систем: щелочной метал/жидкий аммиак или гидразин



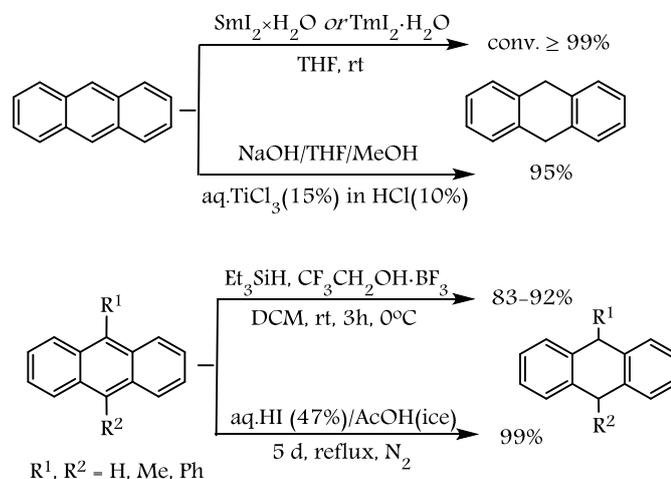
Восстановление антраценов водородом под давлением (до 200 атм) в присутствии переходных металлов не является селективным, что дает сложные смеси восстановленных продуктов.^[626-636]

Схема 83. Неселективные методы гидрирования антраценов водородом



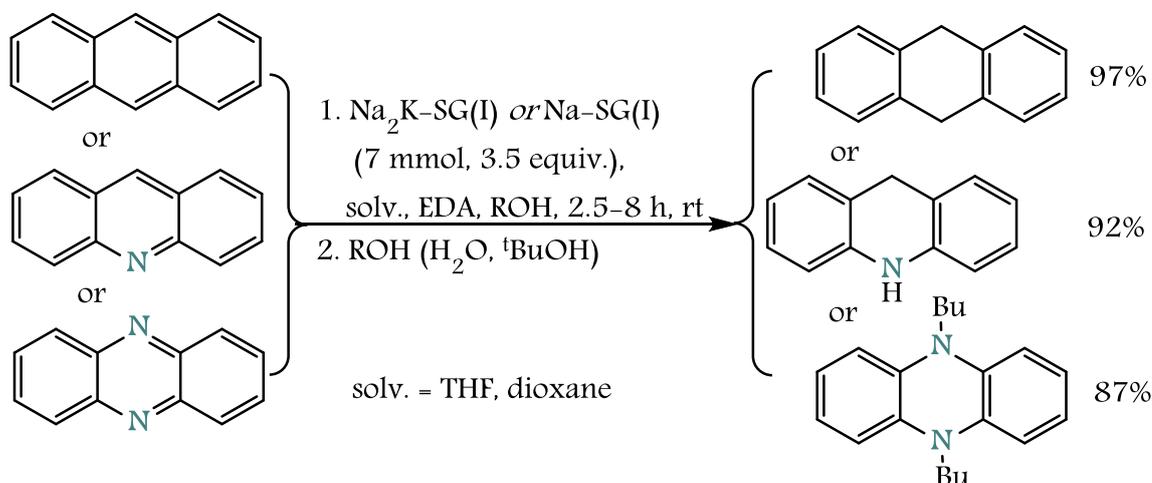
К селективным синтезам 9,10-дигидроантраценов относятся реакции антраценов с водородом под высоким давлением (около 100 атм, 80°C) в присутствии экзотических кислот Льюиса, таких как $V(C_6F_5)_3$ /дибензо[24]краун-8, или фрустрированных Льюисовских пар ($\# Rh_2PC_6F_5 + V(C_6F_5)_3$), где выход целевого продукта составляет 35–59%.^[638–640] Акридин и феназин также восстанавливаются в системе $H_2/Mo(PMe_3)_6$, давая 9,10-дигидропроизводные, выходы не приводятся.^[641] 9,10-Дигидроантрацены были также получены путем длительного кипячения (5 дней) антраценов в $HI/AcOH$ (лед.) среде^[642] или с Et_3SiH в суперкислотном комплексе $BF_3 \cdot CF_3CH_2OH$.^[643–644]

Схема 84. Разные методы восстановления антраценов



Ряд методов синтеза 9,10-дигидроантраценов и их *N*-аналогов основан на восстановлении исходных ароматических соединений в присутствии таких катализаторов,^[645-655] как нано-Co/Li,^[646] нано-Mn/Li,^[646] нано-Pd,^[651-652, 656] SmI₂,^[635, 648-650, 655] TmI₂,^[647] NiCl₂/NaBH₄^[645] (или NiCl₂/песок Li),^[657] щелочные металлы/силикагель (SG),^[654, 658] поставщиками водорода являются вода, спирты или H₂ (схема 85). Поэтому разработка промышленно выполнимой методологии синтеза 9,10-дигидроантраценов и акридинов все еще остается проблемой в химии этих практически важных соединений.

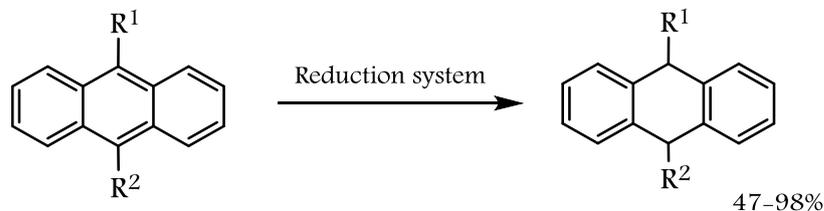
Схема 85. Восстановление антрацена, акридина и феназина щелочными металлами, специально диспергированными на поверхности силикагеля



На [схеме 86](#) показаны известные примеры антраценового восстановления.

Здесь мы сообщаем о новом удобном селективном синтезе 9,10-дигидроантраценов и акридина посредством восстановления антрацена, его моно- или дизамещенных производных, а также акридина с легко доступным недорогим красным фосфором (P_{red}) в системе KOH/DMSO в присутствии небольшого количества воды.

Схема 86. Различные способы восстановления антраценов до 9,10-дигидроантраценов



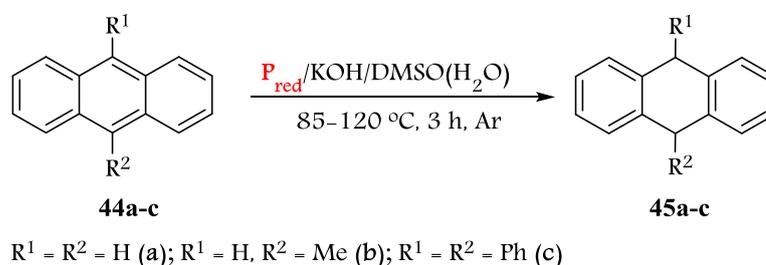
Reduction system = nano-Co (*or* nano-Mn)/Li/THF/H₂O, SmI₂/H₂O,

NiCl₂·6H₂O/NaBH₄/MeOH, Na₂K-SG/H₂O

R¹ = R² = H, Ph; R¹ = H, R² = Me, Cl, Br

Наши первоначальные эксперименты показали, что антрацен **44a**, 9-метилантрацен **44b** и 9,10-дифенилантрацен **44c** реагируют с красным фосфором при нагревании (85–120°C, 3 ч, аргон, КОН/ДМСО(Н₂О), ~3-кратный избыток красного фосфора относительно антраценов **44**) давая соответствующие 9,10-дигидроантрацены **45a–c** с выходами 59–100% (таблица 17, оп. 1–3).^[659] Антрацен **44a** количественно восстанавливается до 9,10-дигидроантрацена **44a** при 100°C (таблица 17, оп. 1), а восстановление 9-метил- и 9,10-дифенилантраценов **44b,c** происходит при более высокой температуре (120°C) (таблица 17, оп. 2 и 3). Система с КОН оказалась более эффективной для этой реакции, чем система NaOH/DMSO (таблица 17, см. оп. 1 и 5).

Таблица 17. Синтез 9,10-дигидроантраценов^a



Оп.№	Антрацены 1	R ¹	R ²	T, °C	Дигидроантрацены 2	Выход 2, %
1	1a	H	H	100	2a	100
2	1b	H	Me	120	2b	59
3 ^b	1c	Ph	Ph	120	2c	74
4	1a	H	H	85	2a	85
5 ^b	1a	H	H	100	2a	68
6	1b	H	Me	100	2b	50
7 ^b	1c	Ph	Ph	100	2c	59

^a **Условия реакции:** антрацены **44a–c** (4.0 ммоль), P_{red} (13 г-атом), КОН·0.5Н₂О (19 ммоль), DMSO (16 мл), Н₂О (0.125 мл); 3 ч, Ar. Здесь и далее, гипофосфит (КН₂РО₂) также образуется (³¹P ЯМР данные) благодаря взаимодействию между красным фосфором и водн.КОН.

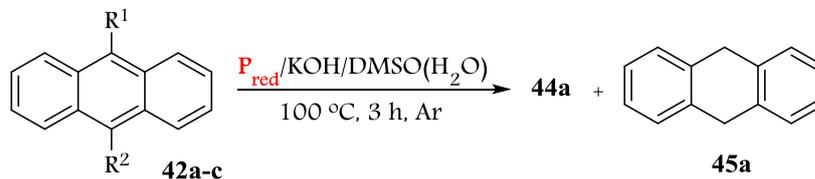
^b использовано 40 мл DMSO.

^c NaOH использовано вместо КОН.

Галоантрацены, 9-Cl-, 9-Br- и 9,10-ди-Br-антрацены **42a–c**, восстанавливаются с помощью той же системы с использованием более высокого избытка красного фосфора (использовали ~6–9-кратный избыток красного фосфора относительно исходных галоантраценов **42a–c**) при 100°C (3 ч), чтобы получить селективно дигидроантрацен **45a** с выходами 79–95% (таблица 18, оп. 1–3).^[659] При более низкой концентрации красного фосфора

(~3-избыток), восстановление 9-Cl-антрацена прекращается в основном на стадии образования антрацена **44a** (таблица 18, оп. 4).

Таблица 18. Восстановление галоантраценов с помощью системы $P_{red}/KOH/DMSO(H_2O)^a$



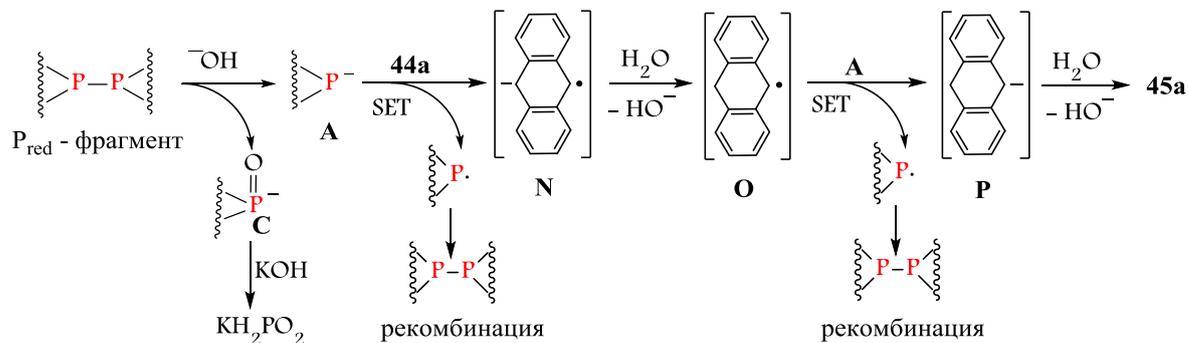
$R^1 = H, R^2 = Br$ (a); $R^1 = H, R^2 = Cl$ (b); $R^1 = R^2 = Br$ (c)

№ Оп.	Галоантрацены (44a-c)	R^1	R^2	Экв. соотношение 44a-c : P	Выход (%)	
					44a	45a
1	44a	H	Br	1:9.5	следы	90
2	44b	H	Cl	1:9.5	следы	79
3	44c	Br	Br	1:6.2	0	95
4	44b	H	Cl	1:2.7	72	11

^a Условия реакции: галоантрацен **44a-c** (2.0 ммоль), KOH·0.5H₂O (29.0 ммоль), DMSO (48 мл), H₂O (0.2 мл); 100°C, 3 ч, Ar.

Правдоподобный механизм восстановления антраценов и их производных показан на примере антрацена **44a** и может быть рационализирован следующим образом: реакция инициируется образованием полифосфидных (A) и полифосфинитных анионов C из красного фосфора под действием супероснования (Схема 87).^[4] Полифосфид-ион (A) вместе с **44a**, скорее всего, вовлечен в процесс одновременного одноэлектронного переноса (SET) с образованием анион-радикала N, который протонируется водой с образованием радикала O. Последующий перенос электрона с полифосфид-аниона A на O приводит к образованию аниона P, который протонируется водой и дает продукт **45a** (схема 87).

Схема 87. Вероятный механизм восстановления антраценов



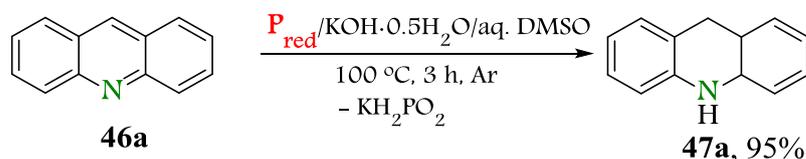
Второй возможный вариант восстановления заключается в следующем: Поскольку известно, что в реакции красного фосфора со щелочью выделяется водород (см. приложение 2), который в момент образования может находиться в атомарном состоянии, и быть ответственным за восстановление антраценов.

Важным преимуществом разработанной методологии является осуществимая процедура выделения, включающая разделение твердых веществ (главным образом, KH_2PO_2 и KOH) путем фильтрации, отгонку DMSO из фильтрата и перекристаллизацию 9,10-дигидропроизводных. Следовательно, DMSO здесь является рециклизуемым растворителем.

1.2.1.3.3. Восстановительные реакции конденсированных гетероаренов и галогенгетероаренов в системе красный фосфор/КОН/ДМСО

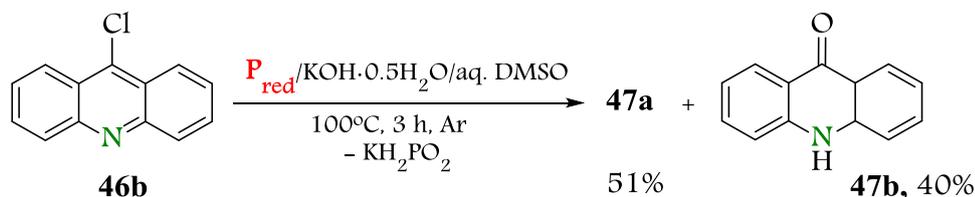
Восстановительная система $\text{P}_{\text{red}}/\text{KOH}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}/\text{aq. DMSO}$ также подходила для региоселективного синтеза N-гетероароматических аналогов 9,10-дигидроантраценов. Так, акридин **3a** реагирует с фосфорным красным при нагревании (100°C , 3 ч) в $\text{KOH}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}/\text{aq. DMSO}$ и давал только 9,10-дигидроакридин **4** с почти количественным выходом (схема 88).^[660]

Схема 88. Синтез 9,10-дигидроакридина



В аналогичных условиях восстановление 9-хлоракридина **3b** дает смесь дигидроакридина **4** и акридона **5**, выделенные выходы которых составляют соответственно 51 и 40% (схема 89). Образование акридона **5** можно объяснить известными данными легкого гидролиза **3b** в aq. DMSO при 100°C до акридин-9-ола и дальнейшее превращение последнего в акридон **5**.^[661]

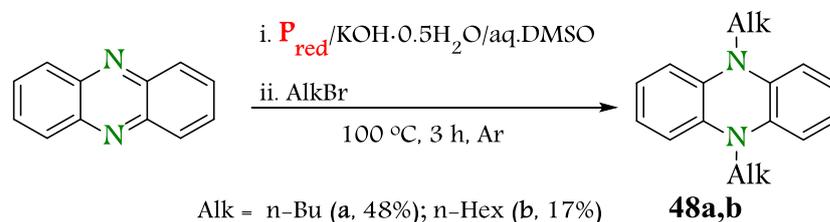
Схема 89. Реакция 9-хлоракридина с системой $\text{P}_{\text{red}}/\text{KOH}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}/\text{aq. DMSO}$



Феназин восстанавливается с помощью системы $\text{P}_{\text{red}}/\text{KOH}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}/\text{aq. DMSO}$ при нагревании (100°C , 3 ч) с получением неустойчивого к окислению воздухом 9,10-

дигидрофеназина, который после обработки в одном сосуде алкилбромидами превращается в стабильные диалкилированные производные **48a,b** (данные ^1H ЯМР, [схема 90](#)).

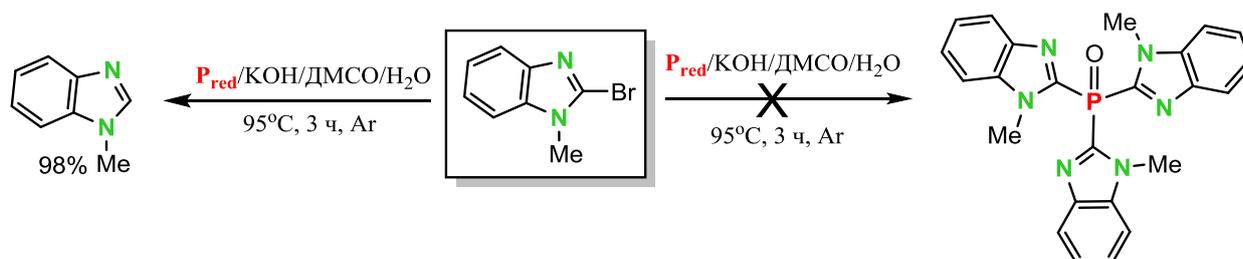
Схема 90. Реакция феназина с P_{red} и AlkBr в системе $\text{KOH}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}/\text{aq.DMSO}$



Мы нашли, что 9-бромфенантрен и 9-бромфлуорен количественно восстанавливаются в системе $\text{P}_{\text{red}}/\text{KOH}/\text{DMSO}(\text{H}_2\text{O})$ до фенантрена и флуорена. В тоже время фенантрен и 9-аминоакридин не восстанавливаются в данной системе, поскольку их потенциал восстановления лежит выше 2.1 эВ.

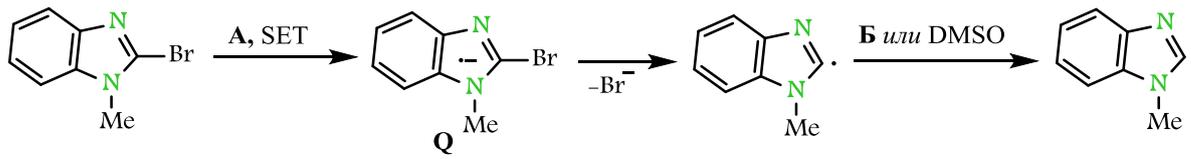
В то же время попытка профосфорилировать 1-метил-2-бромбензимидазол, нагревая (95°C) его с красным фосфором в сверхосновных системах (KOH/DMCO и $\text{CsF}/\text{NaOH}/\text{DMCO}$) с целью образования связи $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-P}$ не привела к желаемому результату. В этих условиях 1-метил-2-бромбензимидазол практически количественно восстанавливается до 1-метилбензимидазола ([Схема 91](#)).

Схема 91. Восстановление 1-метил-2-бромбензимидазола



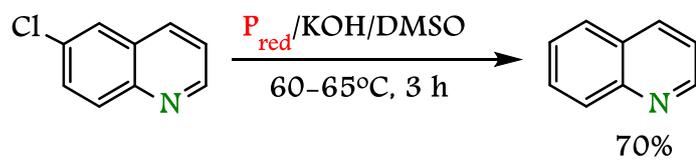
Восстановительное дегалогенирование 1-метил-2-бромбензимидазола протекает, по-видимому, по следующей схеме: из элементарного фосфора под действием сверхоснования образуются полифосфид-анион **A** и полифосфинит-анион **B**, участвующий в процессе одноэлектронного переноса (SET) с образованием анион-радикала **Q**, который распадается на анион брома и радикал имидазола. Последний может отрывать атом водорода от полифосфинита **C** или DMSO , превращаясь в нейтральную молекулу бензимидазола ([схема 92](#)).

Схема 92.



6-Хлорхинолин при взаимодействии с красным фосфором в системе KOH-0.5H₂O/DMCO (без дополнительного введения H₂O) при 60–65°C также преимущественно восстанавливается до хинолина.

Схема 93.



Таким образом, был разработан удобный зеленый метод региоселективного восстановления антраценов, а также их галоген- и *N*-гетероароматических производных с использованием только коммерчески доступных реагентов, таких как красный фосфор, KOH и DMSO. Реакция протекает в мягких условиях (100–120°C, 3 ч), что дает требуемый 9,10-дигидроантрацен, 9,10-дигидро-9-метилантрацен, 9,10-дигидро-9,10-дифенилантрацен и 9,10-дигидроакридин с высокими выходами. Дигидроакридин используется для дальнейшей функционализации с последующей ароматизацией.^[662]

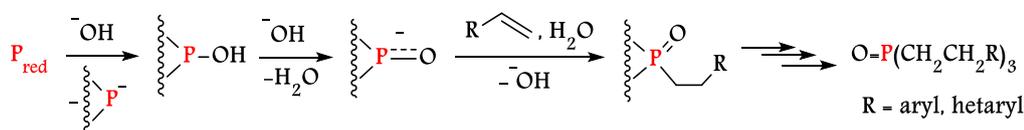
1.2.2. Виниларены и винилгетарены в реакциях с элементарным фосфором в системе КОН/ДМСО

1.2.2.1. Фосфорилирование терминальных виниларенов

1.2.2.1.1. Фосфорилирование стирола

Один из методов получения важных и труднодоступных фосфорорганических соединений по реакции Трофимова–Гусаровой основан на реакции элементарного фосфора с арилалкенами. Например, на основе нуклеофильного присоединения фосфинит-анионов к виниларенам (стирол,^[292-293, 663] 2-винилнафталин^[664]) или винилпиридинам^[665-666] разработан удобный однореакторный синтез третичных фосфиноксидов.

Схема 94.

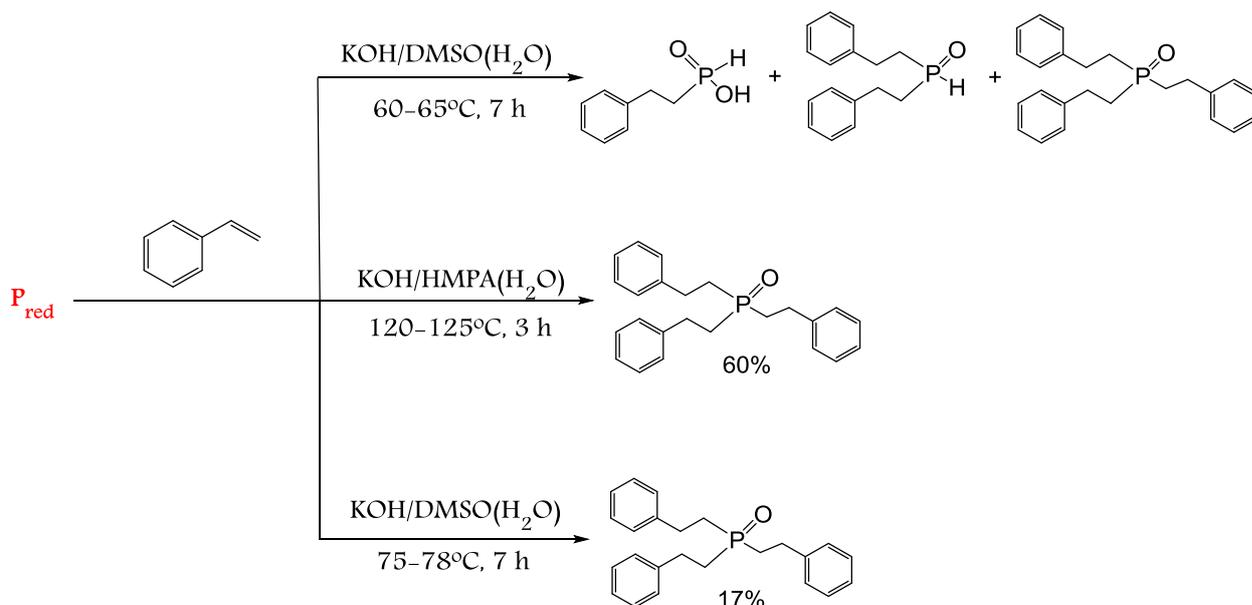


В работах^[210, 292] установлено, что в системе КОН/НМРА/Н₂О красный и белый фосфор реагируют с таким слабоэлектрофильным алкеном как стирол при температуре 120–125°С (3 ч), образуя трис(2-фенилэтил)фосфиноксид с выходом 60%. Со снижением температуры падал и выход фосфиноксида. В виду канцерогенности НМРА (см. приложение 2), необходимо было найти более безопасный апротонный растворитель. Так в системе КОН/ДМСО(Н₂О)^[293] реакция красного фосфора со стиролом при 60–65°С за 3 ч протекает с образованием следующих аддуктов: 2-фенилэтилфосфиновой кислоты, бис(2-фенилэтил)-, трис(2-фенилэтил)фосфиноксидов с выходом 28, 14 и 3% (ЯМР выход в смеси), соответственно.³⁴ Кроме того, образуется 2-фенилэтилфосфин (3%) и следы бис(2-фенилэтил)фосфина. Тогда как при продлении этой реакции до 7 ч авторам удалось немного увеличить выход трис(2-фенилэтил)фосфиноксида до 11% (ЯМР выход в смеси с бис(2-фенилэтил)фосфиноксидом, 7%)^[293]. При 75–78°С в системе КОН/ДМСО/Н₂О выход трис(2-фенилэтил)фосфиноксида составлял 28% (реальный выход ~17%).^[292]

Авторам^[667] удалось увеличить выход трис(2-фенилэтил)фосфиноксида до 64% реакцией стирола, но с белым фосфором в системе 70% водн. КОН/ДМСО при температуре 85–90°С (4 ч).

³⁴ Здесь необходимо остановиться на способе подсчета выходов, принятом в этой серии работ до 1995 г. Учитывая, что фосфор в щелочных средах подвергается окислительно-восстановительному диспропорционированию с образованием РН₃, Н₂ и КН₂РО₂, и учитывая, что только ~¼ фосфора алкилируется (РН₃) эдектрофилом, авторы считали возможным подсчитывать выход «с учетом окислительно-восстановительного диспропорционирования», т.е. в расчете на ¼ взятого в реакцию фосфора. Но для препаративных целей важно знать препаративный выход, т.е. на взятый электрофил!

Схема 95.



Легкое присоединение фосфор-центрированных нуклеофилов, полученных прямо из красного фосфора в сверхосновной системе $KOH/DMSO$, к стиролу, дающим вторичные и третичные фосфиноксиды (схема 95), остается увлекательным с механистической точки зрения. Действительно, стиролы не являются обычными электрофилами. Насколько нам известно, нет явных примеров нуклеофильного присоединения к их двойной связи, за исключением реакции СН-кислоты, 2-метилпропановой кислоты, со стиролом в особых форсированных сверхосновных условиях (нафталинид натрия-ТМЕДА-ТНФ).^[668] Между тем нуклеофильный характер вышеуказанной реакции сильно подтверждается тем фактом, что он не протекает без гидроксидов щелочных металлов и в присутствии радикальных инициаторов, также не подверженных влиянию типичных ингибиторов радикальных процессов.

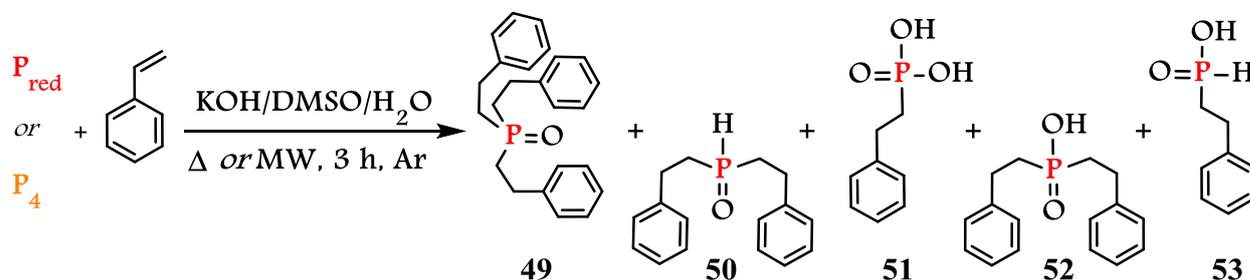
Мы же продолжили эту тематику арилалкенов. Оказалось, что белый фосфор реагирует со стиролом в системе $KOH/DMSO$ уже при комнатной температуре, образуя трис(2-фенилэтил)фосфиноксид (49), бис(2-фенилэтил)фосфиноксид (50) и 2-фенилэтилфосфоновую кислоту (51) (выделена после обработки реакционной смеси соляной кислотой) с суммарным выходом 25%³⁵ (Таблица 19, оп. 1).^[669] Товарный красный фосфор в этих условиях практически не взаимодействует с системой стирол/ $KOH/DMSO$: выход образующихся соединений (49) и (51) по 1% при конверсии фосфора 15% (таблица 19, оп. 2).

Проведение фосфорилирования стирола белым и товарным красным фосфором в аналогичных условиях, но при температуре $45-50^\circ C$ позволяет повысить эффективность реакции и получить соединения (49-51) с суммарным выходом 83 и 30%, соответственно

³⁵ Выходы автора данной работы рассчитаны на электрофил, а не на фосфор.

(таблица 19, оп. 3, 4). При этом конверсия красного фосфора не превышает 50%, тогда как белый фосфор в изученных условиях расходуется полностью.^[669]

Схема 96.



Повышение температуры реакции до 90–95°C и основности до 74% приводит к более селективному направлению реакции в сторону образования третичного фосфиноксида **49** для красного фосфора: выход соединений (**49**, **50**, **52**, **53**) составил 34, 3, 3 и 2%, соответственно (Таблица 19, оп. 5). Обычно белый фосфор не выдерживает таких высоких температур, так как из-за своей большой активности начинает расходоваться на побочные неорганические процессы, т. е. образования гипофосфита, фосфита и фосфата калия (см. приложение 2).

Также мы изучили совместное воздействие сверхоснования (KOH/DMCO/H₂O) и микроволнового излучения на реакцию фосфорилирования стирола красным фосфором. Поскольку у стирола и DMSO дипольные моменты ($\mu = 0,2$ и $4,0$ Д)^[670] и диэлектрические проницаемости ($\epsilon = 2,3$ и 47)^[670] сильно различаются, то можно смело предположить, что основной нагрев от действия МВИ приходится именно на DMSO, воду ($\mu = 1,84$ Д, $\epsilon = 78,3$) и KOH, а не на стирол и фосфор ($\mu = 0$). Установлено, что микроволновое облучение (бытовая микроволновая печь марки LG Electronics Ins. MS-192A) позволяет значительно сократить время проведения процесса (до минут) и повысить эффективность и селективность реакции фосфорилирования.

Один из первых примеров воздействия МВИ на реакцию красного фосфора с виниларенами был показан на примере 2-винилпиридина в системе KOH/DMSO (2 мин), и приводило к образованию вторичного и третичного фосфиноксидов с суммарным выходом 60%.^[671]

Так, облучение реагентов (360 Вт) в течение 6 минут позволило получать преимущественно фосфиноксид **49** с выходом 69%³⁶ (Таблица 19, оп. 6). Повышение мощности

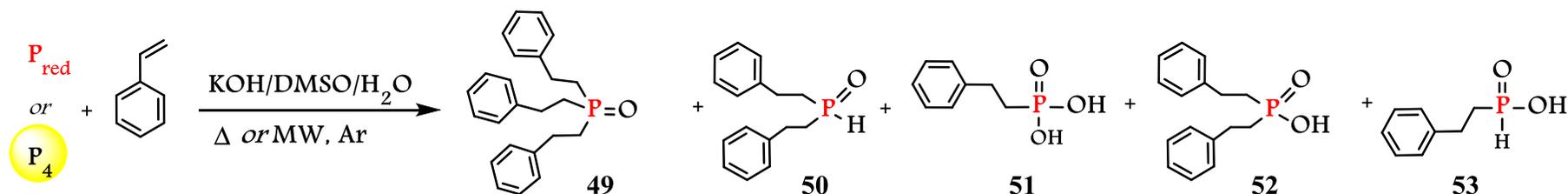
³⁶ На самом деле МВИ, которое ускоряет реакцию взаимодействия полифосфит-анионов **C** с электрофилом, также делает возможным реакцию полифосфид-анионов **A** с этими же электрофилами, которая наблюдается лишь в минорном (иногда следовом) количестве без использования МВИ. В результате мы получаем смесь фосфиноксидов и фосфинов, где последние при обработке реакционной смеси на воздухе окисляются до фосфиноксидов. Т. е. МВИ нивелирует скорости обеих реакций.

микроволновой активации до 600 Вт позволяет еще снизить время изучаемой реакции до 4 мин, а также более эффективно воздействовать на расщепление P–P-связей в макромолекуле красного фосфора, увеличивая, таким образом, концентрацию фосфорцентрированных нуклеофилов в реакционной среде. Это позволило повысить эффективность данного процесса, получить фосфиноксид **49** (выход 83%), а также незначительное количество продуктов неполного фосфорилирования красного фосфора – фосфиноксид **50**, и фосфоновую кислоту **51**, суммарный выход которых 8% (таблица 19, оп. 7). Фосфиноксиды можно разделить переосаждением или перекристаллизацией, благодаря различной растворимости их в органических растворителях.

Образование в инертных условиях данной реакции кислородсодержащих соединений четырехкоординированного фосфора **49–51** протекает, по-видимому, с участием полифосфинит- и фосфинит-анионов, генерируемых вместе с полифосфид- и фосфид-ионами из элементного фосфора под действием сильного основания, и согласуется с известными данными о синтезе бис(2-фенилэтил)фосфина с высоким выходом при фосфинировании стирола фосфином в системе KOH/DMCO(H₂O) при 60–65°C, (атмосферное давление, азот или аргон); кислородсодержащие соединения четырехкоординированного фосфора в этой реакции не образуются.^[672]

Следует также отметить, что в случае красного фосфора основным продуктом реакции является третичный фосфиноксид **49**, тогда как при использовании белого фосфора фосфорилирование в большей степени останавливается на стадиях образования соединений **50** и **51**, т. е. продуктов неполного фенилэтирования фосфора (таблица 19). Этот факт можно объяснить более легким расщеплением P–P-связей в напряженной тетраэдрической молекуле белого фосфора по сравнению с макромолекулой обычного красного фосфора и, следовательно, большей концентрацией полифосфинит- и фосфинит-ионов.

В работе немецких химиков^[673] при нуклеофильном присоединении анилинов к стиrolам в системе KOH/DMSO также обнаруживался побочный продукт присоединения DMSO к стиrolу: 3-фенилпропилметилсульфоксид. И как отмечают исследователи, протекает даже при комнатной температуре с хорошим выходом.^[674] Хотя в наших реакциях ничего подобного мы не наблюдали, скорее всего по причине того, что фосфид- и/или фосфинит анионы оказывались более подходящими нуклеофилами к стиrolу, нежели димсил-анион.

Таблица 19. Реакция стирола с элементарным фосфором в системе KOH/DMCO/H₂O^a

№ оп.	P (ммоль)	Ph-CH=CH ₂ ммоль	KOH, ммоль	H ₂ O, мл	Основность, %	t, мин	Способ нагрева	Выход ^б , %					Конверсия P, %
								49	50	51 ^в	52	53	
1	P ₄ (51)	76	153	1.8	70	240	20–22°C	3	12	10	-	-	73
2	P _{red} (42)	63	126	1.5	70	240	20–22°C	1	-	1	-	-	15
3	P ₄ (48)	32	96	2.3	60	240	Δ , 45–50°C	27	32	24	-	-	100
4	P _{red} (48)	32	96	2.3	60	240	Δ , 45–50°C	18	11	1	-	-	50
5	P _{red} (100)	104	178	1.5	74	180	Δ , 90–95°C	34	3	-	2	3	100
6	P _{red} (100)	104	178	1.5	74	6	MW, 360 Вт	69	2	-	2	-	100
7	P _{red} (100)	104	178	1.5	74	4	MW, 600 Вт	83	6	-	2	-	100

Примечание. а) В оп. 1-4 использовали 30 мл ДМСО, а в оп. 4-7 - 40 мл ДМСО и гидрохинон (0.1 г), все опыты проводились в атмосфере аргона; б) Выход продуктов рассчитан на взятое количество стирола с учетом данных спектров ЯМР ¹H и ³¹P; в) Кислоты 51-53 выделены из реакционной смеси после обработки водного слоя соляной кислотой. г) В пересчете на фосфор.

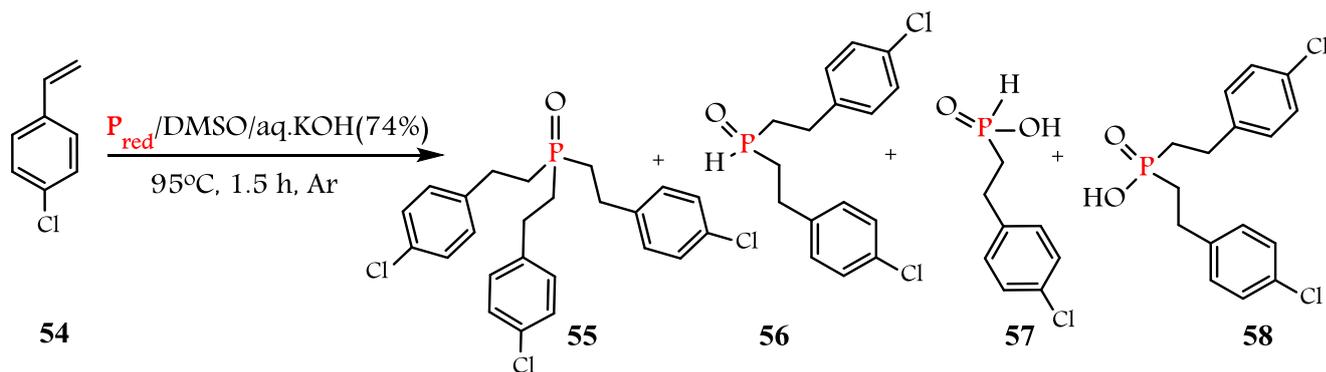
Таким образом, на примере прямых реакций стирола с красным фосфором разработан новый комбинированный метод активации фосфорилирования электрофилов, включающий одновременное действие сверхоснований и микроволнового излучения. В результате получены с высоким выходом соответствующие третичные фосфиноксиды – востребованные фосфорорганические соединения, например, для дизайна наноматериалов.^[231-232] Каталитические системы, полученные на основе комплексов никеля с трис(2-фенилэтил)фосфиноксидом, проявляют высокую активность и селективность в реакциях димеризации и олигомеризации олефиновых углеводородов (в частности, этилена и стирола).^[675-676] Также было показано, что трис(2-фенилэтил)фосфиноксид **49** и трис(2-фенилэтил)фосфинсульфид как по отдельности, так и в смеси (1:1) прекрасно экстрагируют Au, Pd, Pt, Pb, Cd из кислых растворов в толуол.^[115] Кроме того, известно, что трис(2-фенилэтил)фосфинсульфид обладает высокой экстрагирующей способностью по отношению к серебру.

1.2.2.1.2. Фосфорилирование 4-хлорстирола

До сих пор трис(2-фенилэтил)фосфиноксид **49** оставался единственным представителем семейства триарилэтилфосфиноксидов. В тоже время оценка общности вышеуказанного синтеза (схема 96) является необходимой и своевременной. Поскольку электронодонорные заместители на бензольном кольце должны замедлять нуклеофильное присоединение к двойной связи винилбензола, а акцепторные увеличивать, мы выбрали крайние случаи: 4-хлорстирол и 4-(*трет*-бутил)стирол в качестве субстратов. Наша цель была тройной. Во-первых, если реакция происходит с хорошими препаративными результатами, другие алкилзамещенные винилбензолы также должны подвергаться присоединению. Во-вторых, вероятно, будет реализован синтез сильно разветвленных объемных оксидов триарилэтилфосфина. В-третьих, была бы получена ценная информация о влиянии заместителя на нуклеофильное присоединение, позволяющая лучше понять механизм.

Эксперименты показали, что 4-хлорстирол (**54**) оказался более реакционноспособнее незамещенного стирола. Так в результате реакции красного фосфора с 4-хлорстиролом (молярное соотношение $\sim 1 : 1$) в сверхосновной системе KOH/DMSO(H₂O) при обычном конвекционном нагреве (95°C) были получены трис[2-(4-Cl-фенил)этил]- (**55**), бис[2-(4-Cl-фенил)этил]- (**56**) фосфиноксиды в соотношении 9:1, с выходами 60 и 7%, соответственно. Из водно-щелочного слоя были выделены [2-(4-Cl-фенил)этил]- (**57**) и бис[2-(4-Cl-фенил)этил]- (**58**) фосфиновые кислоты в соотношении 4:1 и суммарным выходом 10.5% (Схема 97).

Схема 97.



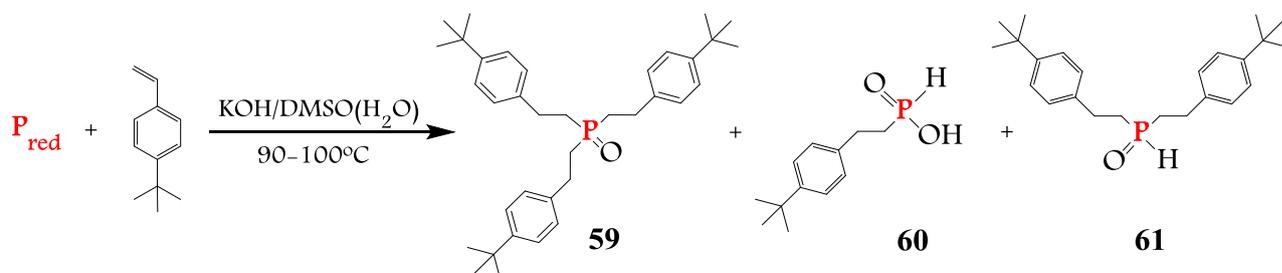
Тогда как при микроволновом облучении (600 Вт, 5 мин, Ar, гидрохинон) этой же реакционной смеси получается смесь третичного фосфиноксида и третичного и вторичного фосфинов в соотношении 6.8 : 2.4 : 1 (данные ЯМР ^{31}P) и суммарным выходом 96%, из которой чистый третичный фосфиноксид был выделен с выходом 50%.

В тоже время продуктов взаимодействия фосфид-анионов по атому хлора не было зафиксировано, как в разделе 1.2.1.1. Это связано с пониженной основностью среды и относительно не очень высокой температурой реакции.

1.2.2.1.3. Фосфорилирование 4-*трет*-бутилстирола

Мы обнаружили, что красный фосфор реагирует с *трет*-бутилстиролом (tBuSt) в суспензии KOH/DMSO (включая ~ 1,1 мас.% H_2O в качестве агента переноса протонов и ~ 0,1 мас.% гидрохинона в качестве ингибитора радикальных процессов) под «аргоновым одеялом» при 90–100°C в течение 3 ч, давая трис[4-(*трет*-бутил)фенэтил]фосфиноксид 59 и 4-(*трет*-бутил)фенэтилфосфиновую кислоту 60 с выходом 77% и 17% соответственно (схема 98).^[677] Соответствующий вторичный фосфиноксид 61 (6%) также был обнаружен (^{31}P ЯМР) в реакционной смеси.

Схема 98.

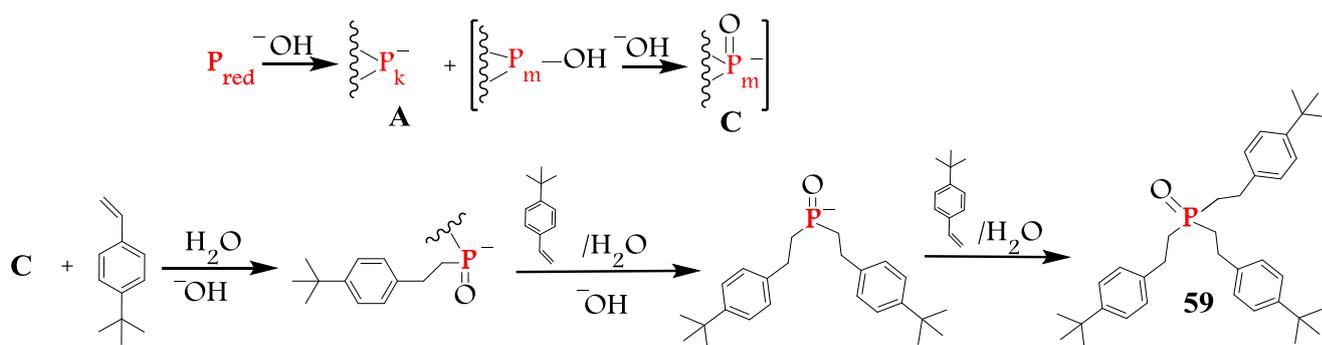


Реакция стимулируется микроволновым облучением (с тем же соотношением реагентов) дает (в течение 6 мин) фосфиноксид 59 в качестве единственного продукта с выходом 82% (ни

фосфиноксид **61**, ни кислота **60** не были обнаружены в реакционной смеси). Таким образом, реакция была более эффективной, а также хемоспецифичной и быстрой (в 30 раз быстрее).^[677]

Несмотря на разветвленную структуру и пониженную электрофильность исходного *трет*-бутилстирола, реакция не останавливается на начальных стадиях промежуточного образования первичного и вторичного аддуктов. Это доказывает, что скорости определяющие стадии включают в себя расщепление связи P-P элементного фосфора (по-видимому, в наночастицах) с помощью гидроксид анионов с образованием высокоактивных P-центрированных супернуклеофилов и их дальнейшее присоединение к двойной связи *трет*-бутилстирола, давая моноаддукты. Поскольку реакция протекает в условиях отсутствия кислорода (инертная атмосфера, аргон), очевидно, что начальные нуклеофилы представляют собой анионы полифосфинитного типа **C** (схема 99).³⁷

Схема 99.



В этом случае DMSO не действует как окислитель, так как в изученных условиях фосфин (PH_3) присоединяется к стирулу давая соответствующие вторичный^[672] или третичный фосфины^[678] (но не фосфиноксиды).

По-видимому, образующиеся таким образом полифосфинит-анионные кластеры **C** (схема 99) обладают гораздо большей нуклеофильностью по сравнению с простыми фосфинит-анионами ($O=P^-$). Этот вывод экспериментально подтверждается тем фактом, что модельная реакция *трет*-бутилстирола с KH_2PO_2 (последний и PH_3 являются продуктами окислительно-восстановительной реакции красного фосфора с KOH)^[2] при тех же условиях дают только следы органических соединений фосфора (^{31}P ЯМР).

Несмотря на сопоставимые препаративные выходы соответствующих третичных фосфиноксидов из стирула^[228] и *трет*-бутилстирола, конкурентная реакция^[677] (рис. 15а)

³⁷ Интересно отметить: М. Shatruck при расщеплении P_{red} с помощью EtOK в ДМСО (ч/з 20 мин) отмечает образование значительных количеств изоэлектронного аналога ароматического полифосфид-аниона P_5^- : P_4CH^- (б.р. 365 м.д.), который как считают авторы образуется при термическом разрушении ДМСО под действием основания.

указывает на то, что *трет*-бутилстирол, как и ожидалось, намного ниже по реакционной способности, чем незамещенный стирол. Действительно, конверсии стирола и *трет*-бутилстирола (эквимольное отношение) при фосфорилировании красным фосфором составили соответственно 89% и 40% (рис. 15а).

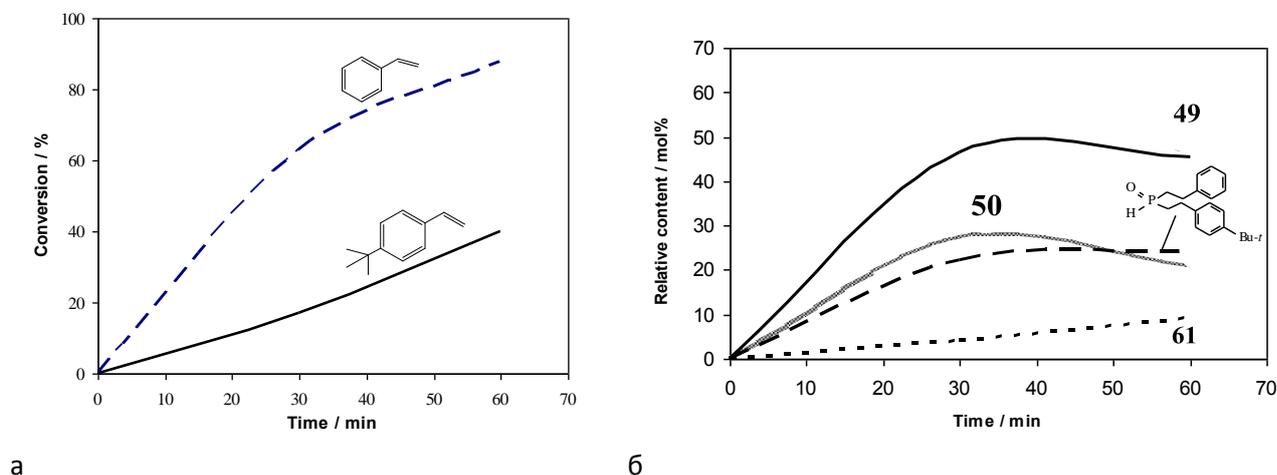


Рисунок 15. а) Изменение конверсии стирола и 4-трет-бутилстирола при фосфорилировании красным фосфором; б) Динамика образования фосфиноксидов **49**, **50**, **61** и смешанного.

Следовательно, согласно мониторингу ЯМР ^{31}P (рис. 15б), скорости образования аддуктов вторичного- (**50**) и третичного- (**49**) фосфиноксидов в случае стирола значительно выше, чем скорости аддукта **61**, образованного из *трет*-бутилстирола. Смешанный вторичный фосфиноксид (^{31}P ЯМР: 32.04 м. д., $^1J_{\text{PH}}$ 452 Гц) также фиксировали в реакционной смеси (рис. 15б).

В заключение был разработан хемоселективный синтез нового третичного фосфиноксида **59** с выходом до 82% непосредственно из красного фосфора и *трет*-бутилстирола в системе KOH/DMSO , что подразумевает обоснованность реакции для различных алкилвинилбензолов. Было также показано, что этот подход открывает простой путь к сильно разветвленным, ранее недоступным фосфиноксидам и, следовательно, соответствующим фосфинам. Получены свидетельства образования высоко нуклеофильных полифосфинит анионных кластеров в качестве ключевых промежуточных частиц, комплиментарных слабоэлектрофильным винилбензолам.

1.2.2.1.4. Синтез третичных фосфинсульфидов

В тоже время можно получать не только фосфиноксиды, но и фосфинсульфиды одnoreакторным способом реакцией ароматических алкенов с красным фосфором и элементарной серой в суперосновной многокомпонентной суспензии KOH/DMSO(H₂O).

Обычно третичные фосфинсульфиды получают реакцией S=PCl₃ с металлоорганическими реагентами.^[679] Среди других методов их синтеза – окисление третичных фосфинов элементарной серой или переокисление третичных фосфиноксидов менее доступными сульфорирующими реагентами, такими как B₂S₃, P₂S₅, реагент Лавессона,^[680] POCl₃/H₂S.^[255, 681]

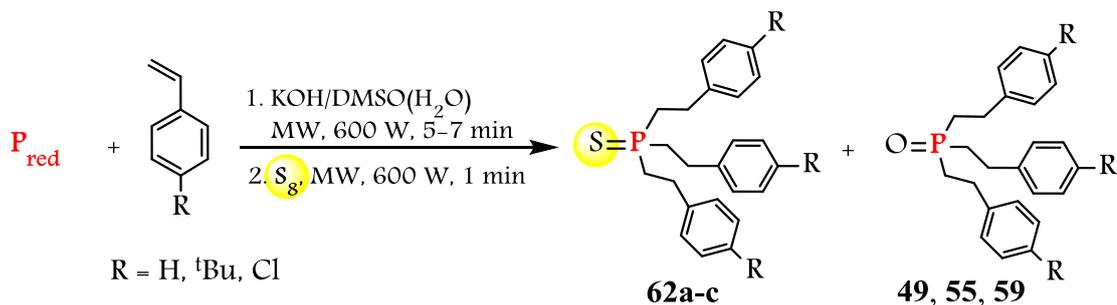
Как было показано нами выше ароматические алкены фосфорилируют триадой P_{red}/KOH/DMSO(H₂O) при 90–130°C в течение 3 часов с образованием третичных фосфиноксидов с выходом 30–77%. Микроволновая версия реакции в течение 4–6 мин дает смесь третичных фосфинов и фосфиноксидов в соотношении ~ 1 : 1, после стандартной обработки которой на воздухе или H₂O₂ в ацетоне, третичные фосфиноксиды были выделены с выходом 82–85% (см. [сноску 36](#) на стр.128).

Поэтому если первоначально полученную смесь третичного фосфина и фосфиноксида обработать элементарной серой, то в результате мы получим смесь третичных фосфиноксида и фосфинсульфида в соотношении ~ 1 : 1, которую относительно легко разделить благодаря различной растворимости фосфиноксидов и фосфинсульфидов в малополярных растворителях (таких как Et₂O, *n*-C₆H₁₄).

Здесь мы сообщаем о новом подходе к синтезу третичных фосфинсульфидов посредством однокорпусной реакции ароматических алкенов с красным фосфором и элементарной серой в суперосновной многокомпонентной суспензии KOH/DMSO(H₂O).^[424]

Эксперименты показали, что ароматические алкены (стирол, 4-*трет*-бутилстирол, 4-хлорстирол) реагируют с красным фосфором и элементарной серой (молярное соотношение 1 : 1 : 1) в суперосновной системе KOH/DMSO(H₂O) при микроволновом облучении (600 Вт, 6–8 мин, Ag, гидрохинон, как ингибитор радикальных процессов) с образованием трис(2-фенилэтил)-, трис[2-(4-*трет*-фенил)этил]- и трис[2-(4-Cl-фенил)этил]фосфинсульфидов **54**, **62** и **63** с выходами 53, 38 и 42% соответственно ([таблица 20](#)). Примечательно, что серу следует вводить в реакционную смесь через 5–7 мин после облучения суспензии: алкен/P_{red}/KOH/DMSO/(H₂O). Процесс заканчивается после дополнительного МВ-облучения (1 мин). В этих условиях также образуются соответствующие третичные фосфиноксиды **49**, **55** и **59** ([таблица 20](#)).

Таблица 20. Реакция ароматических алкенов с красным фосфором и серой в суспензии

KOH/DMSO(H₂O)^a

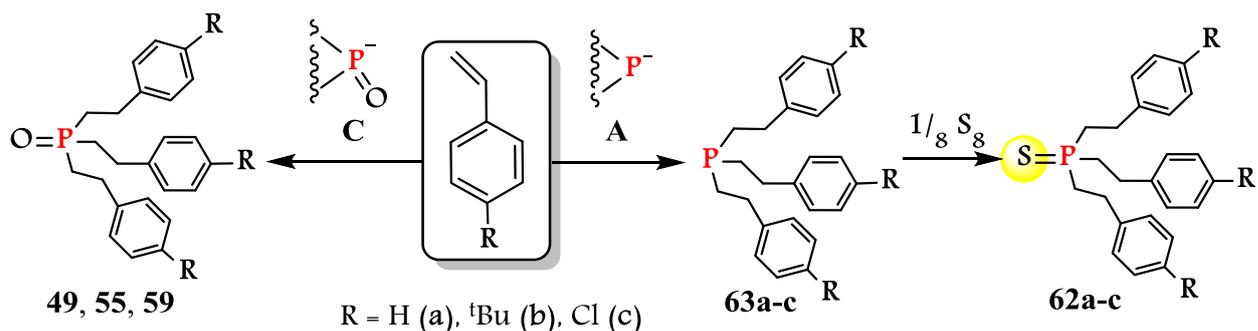
Стиролы (ммоль)	P _{red.} г-атом	S _{8.} ммоль	KOH, ммоль	Продукты 2, 3 (мольное соотношение) ^б	Выход 2, % ^в
PhCH=CH ₂ , (100)	100	100	178.5	62a : 49 (2.3 : 1)	62a , 53
4- ^t BuC ₆ H ₄ CH=CH ₂ , (30.0)	32.2	30.0	89.2	62b : 59 (4.5 : 1)	62b , 38
4-ClC ₆ H ₄ CH=CH ₂ , (7.2)	7.0	7.2	12.5	62c : 55 (1.4 : 1)	62c , 42

а) Все этапы экспериментов проводились при микроволновом облучении (600 Вт, 6-8 мин) в атмосфере аргона; б) Молярное соотношение соединений R₃P=S и R₃P=O рассчитывали по спектрам ЯМР ³¹P для неочищенных продуктов. В реакционной смеси, образованной на первой стадии реакции (до добавления элементарной серы), также были обнаружены соответствующие третичные фосфины (данные ЯМР ³¹P); в) Выделенный выход.

До настоящей работы в литературе отсутствовали данные о трехкомпонентной реакции между ароматическими алкенами, красным фосфором и элементарной серой.

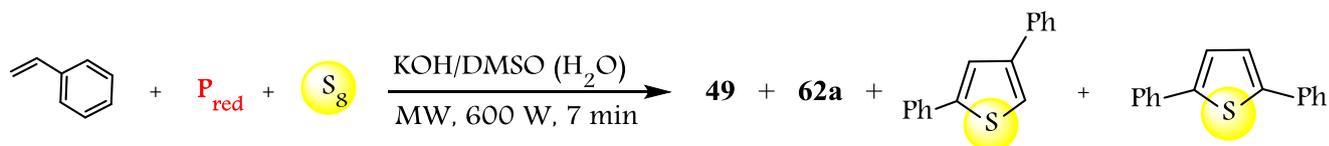
Расщепление P-P-связей в красном фосфоре является ключевым этапом, вызванным гидроксид-анионами.^[4] Эта стадия может образовывать высокоактивные P-центрированные нуклеофилы, такие как полифосфид **A** и полифосфинит **C** (см. схему 3), при взаимодействии которых со стиrolами образуются третичные фосфины **63a-c** или фосфиноксиды. Получающиеся фосфины дополнительно сульфировются элементарной серой, давая фосфинсульфиды **62a-c** (схема 100).

Схема 100. Вероятный механизм многокомпонентной реакции между ароматическими алкенами, красным фосфором и элементарной серой в системе KOH/DMSO(H₂O)



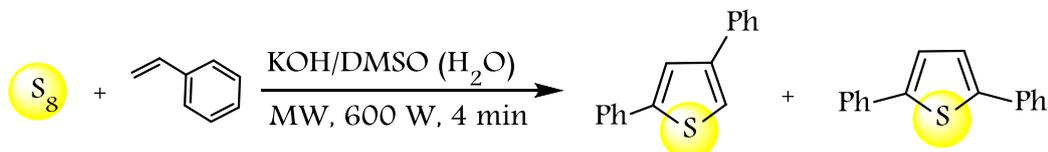
На примере стирола было показано, что одновременное облучение (600 Вт, 7 мин, Ar) всех компонентов реакционной смеси (стирол/ $P_{red}/S_8/KOH/DMSO/H_2O/$ гидрохинон) снижает общий выход фосфинхалькогенидов **49**, **62a** до $\sim 33\%$ (их молярное соотношение 1 : 1.5), а также приводит к образованию 2,4- и 2,5-дифенилтиофенов с общим выходом 21% (данные масс-спектрометрии) (схема 101).

Схема 101. Одновременное облучение стирола, красного фосфора и элементарной серы в суспензии $KOH/DMSO(H_2O)$.



Было известно,^[682] что элементарная сера реагирует со стиролом в суспензии $KOH/DMSO(H_2O)$ при микроволновом облучении (600 Вт, 4 мин) и дает 2,4- и 2,5-дифенилтиофены с общим выходом 30% (схема 102).

Схема 102. Реакция элементарной серы со стиролом в системе $KOH/DMSO$ при помощи микроволнового облучения



Без микроволновой активации реакция между стиролом, красным фосфором и элементарной серой протекающая в суспензии $KOH/DMSO(H_2O)$ при нагревании ($90-95^\circ C$) в течение 3 ч, дает фосфинсульфид **62a** и фосфиноксид **49** с общим выходом 49% (их молярное соотношение $\sim 1 : 10$).

Добавление элементарной серы к предварительно нагретой ($90-95^\circ C$) суспензии стирол/ $P_{red}/S_8/KOH/DMSO/H_2O/$ гидрохинон тремя порциями за одинаковый промежуток времени (ч/з каждые 20 минут) и последующее дополнительное нагревание полученной реакционной смеси ($90-95^\circ C$, 2 ч) дает фосфинсульфид **62a** и фосфиноксид **49** с общим выходом 57% (их молярное соотношение $\sim 1 : 1$).

Ранее мы показали,^[115] что трис(2-фенилэтил)фосфинхалькогениды **49** и **62a** являются эффективными экстрагирующими агентами золота из низкокипящих растворов. Кроме того, известно, что фосфинсульфид **62a** обладает высокой способностью к экстрагированию по отношению к серебру.^[115]

Кроме того, мы обнаружили, что фосфинсульфид **62a** или его смесь с фосфиноксидом **49** (~ 1 : 1) можно успешно использовать для экстракции палладия, платины, свинца и кадмия из солянокислых растворов. Эти исследования в настоящее время разрабатываются.

Третичные фосфинсульфиды находят применение в качестве экстрагентов для благородных, редкоземельных металлов и радионуклидов,^[683-685] модификаторов для синтетических каучуков и нефтяных смол,^[686] поверхностно-активных веществ, химических сенсibilizаторов в фотоматериалах,^[687] присадок к смазочным маслам и электролитам,^[688] добавок к клеевым композициям,^[689] а также компоненты от насекомых, инсектициды и фунгициды. Функциональная группа P=S составляет важную часть некоторых фармакофоров.^[690-691] Третичные фосфинсульфиды также используются в качестве лигандов при разработке новых металлокомплексных катализаторов,^[692-694] проявляющих в некоторых случаях каталитическую активность лучше, чем у комплексов с третичными фосфинами.^[692, 695] В нескольких реакциях третичные фосфинсульфиды используются в качестве сокатализаторов.^[696] Кроме того, фосфинсульфиды являются ценными строительными блоками в синтезе соответствующих третичных фосфинов, а также сореагентами для получения нанокристаллических точек и стержней CdS-CdSe.^[697]

Таким образом, мы разработали простой легкий синтез третичных фосфинсульфидов через одно-стадийную многокомпонентную реакцию ароматических алкенов, красного фосфора и элементной серы в системе KOH/DMSO(H₂O). Реакцию активируют с помощью МВИ, давая целевые соединения с хорошими выходами. Синтезированные третичные фосфинсульфиды представляют собой эффективные экстрагенты различных металлов, перспективные лиганды для комплексов металлов, модификаторы синтетических каучуков и нефтяных смол, добавки к смазочным маслам и электролитам, прекурсоры для агрохимикатов и строительные блоки для органического синтеза. Практическое применение и важность данного класса фосфорорганических соединений см. в главу 4.

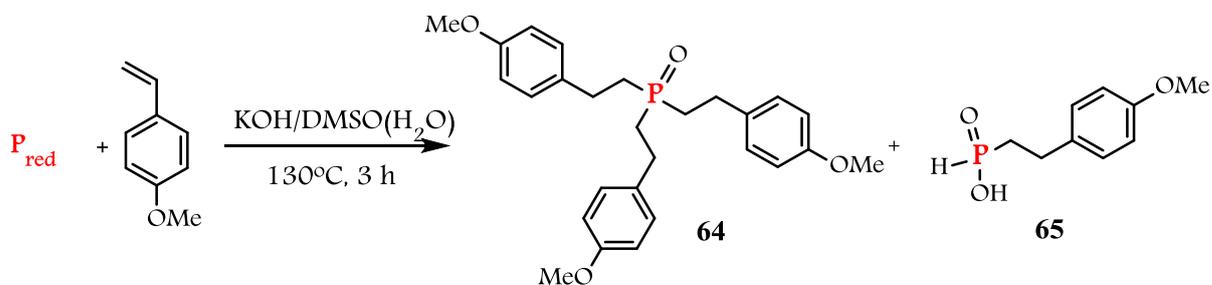
1.2.2.1.5. Фосфорилирование 4-метоксистирола³⁸

В то же время в литературе отсутствуют данные о взаимодействии фосфорорганических нуклеофилов с алкоксивиниларинами. Реализация таких реакций является проблематичной, поскольку наличие электронодонорной метоксигруппы в 2- или 4-положениях бензольного кольца алкоксивинилбензолов снижает электрофильность двойной связи этих слабоэлектрофильных алкенов и, следовательно, их реакционную способность по отношению к нуклеофилам. Например, 4-метоксистирол реагирует с такими нуклеофилами, как *n*-BuLi, *tert*-BuLi^[698] или PhCH₂NH₂^[699] и Me₂CHCN,^[700] в присутствии суперосновных систем медленнее и в более суровых условиях, чем стирол.

Здесь на примере 4-метоксистирола мы впервые сообщаем о присоединении фосфорцентрированных нуклеофилов, полученных из красного фосфора в суперосновной системе, к двойной связи алкоксивиниларенов.^[701-702]

Мы нашли, что 4-метоксистирол реагирует с красным фосфором в среде KOH/ДМСО в присутствии небольших количеств H₂O (протонодонор) и гидрохинона (ингибитор полимеризации алкена) при 130°C (3 ч), образуя трис[2-(4-метоксифенил)этил]фосфиноксид (**64**) и 2-(4-метоксифенил)этилфосфинистую кислоту (**65**) с выходами 30 и 10%, соответственно (схема 103).

Схема 103.



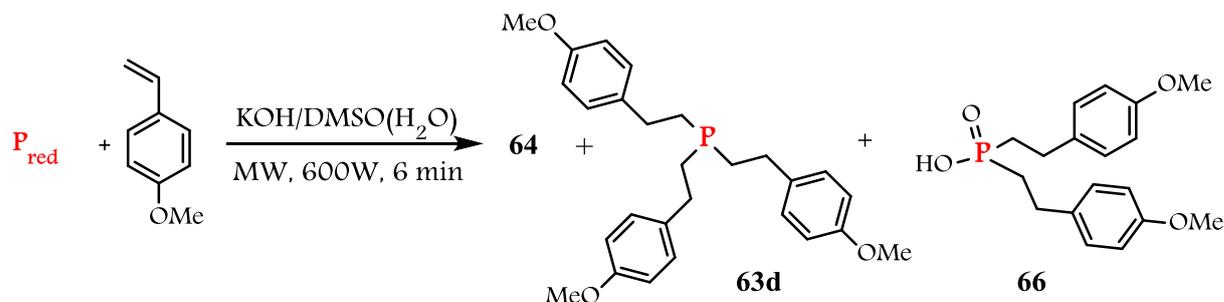
Стирол оказывается более реакционноспособным в этой реакции. Фосфорилирование стирола с красным фосфором в системе KOH/DMSO(H₂O) протекает при 120°C в течение 3 ч давая трис(2-фенилэтил)фосфиноксид (**49**), бис(2-фенилэтил)фосфиновую (**52**) и 2-фенилэтилфосфиновую кислоту (**53**) с суммарным выходом до 64%. Выход основного продукта, трис(2-фенилэтил)фосфиноксида, составляет 59%.

Микроволновое облучение реакции красного фосфора с 4-метоксистиролом не только сокращает длительность процесса (~ в 20 раз), но и заметно влияет на его хемоселективность.

³⁸ Совместно с д.х.н. Артемьевым А.В.

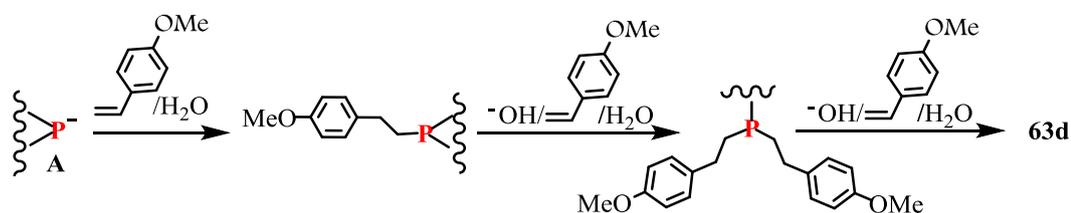
Так, проведение реакции в условиях микроволнового облучения (600 Вт, 6 мин) при прочих равных условиях приводит к образованию третичного фосфина **63d** наряду с ожидаемым третичным фосфиноксидом **64** (по данным ^{31}P ЯМР спектроскопии, их соотношение 1 : 1; суммарный выход 88%). Кроме того, реакция дает бис[2-(4-метоксифенил)этил]фосфиновую кислоту (**66**) с небольшим выходом (7%) (схема 104).

Схема 104.



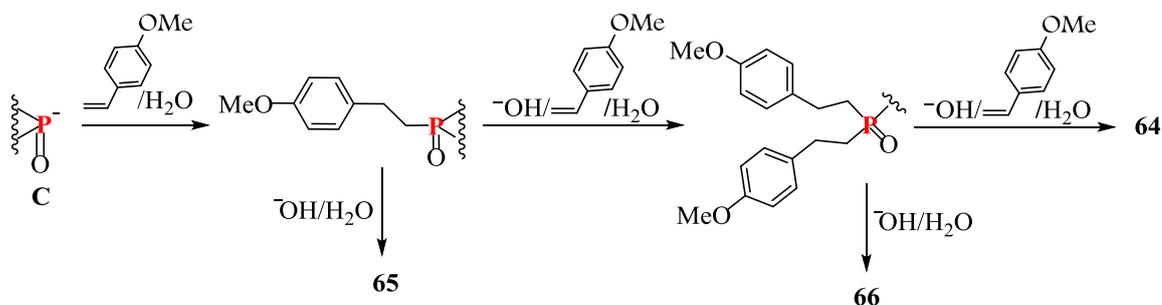
Смесь соединений **63d** и **64** выдерживали на воздухе (комн. темп., 24 часа), чтобы получить фосфиноксид **64** с 85%-ным выходом. Образование третичного фосфина **63d** при фосфорилировании 4-метоксистирола красным фосфором в среде KOH/DMSO, по-видимому, протекает через присоединение полифосфид-анионов **A** к алкену (схема 105).

Схема 105. Предположительный механизм образования третичного фосфина



Соответственно, фосфиноксид **64** и фосфиновые кислоты **65**, **66** в исследуемых реакциях образуются, по-видимому, с участием полифосфинит анионов (**C**) (схема 106).

Схема 106.



В заключение, полученные результаты вносят фундаментальный вклад в химию фосфора и арилалкенов, а также позволяют синтезировать новый третичный фосфин оксид **2** с выходом

до 85%. Микроволновое взаимодействие красного фосфора с 4-метоксистиролом влияет на хемоселективность процесса и увеличивает его скорость. Этот подход открывает простой путь к фосфиноксиду и, следовательно, к соответствующему фосфину, содержащему алкоксиарильные заместители, обогащенные электронами. Такой тип соединений фосфора имеет особое значение и используется в качестве лигандов для разработки новых каталитических систем для реакций кросс-сочетания,^[703-709] реакций активации связи С-Н,^[710] гидрирования сложных эфиров,^[711] реакции присоединения арилбороновых кислот к альдегидам,^[520] цианосилилирования и цианокарбонизации карбонильных соединений,^[712] -аминокарбонилирование алкилиодидов.^[713]

1.2.2.1.6. Фосфорилирование 2-винилнафталина

Интересно было испытать в реакции Трофимова-Гусаровой конденсированный аналог стирола – 2-винилнафталин.

Оказалось, что в условиях фосфорилирования стирола основным продуктом реакции 2-винилнафталина с белым и обычным красным фосфором является третичный фосфиноксид (67),^[664] его выход 58 и 44%, соответственно (таблица 21, оп. № 1, 2). При использовании обычного красного фосфора в этой реакции образуется также кислота (68) с выходом 11% (таблица 21, оп. 2).^[669]

Таблица 21. Реакция 2-винилнафталина с элементарным фосфором в системе КОН – ДМСО^a

№ опыта	Р (ммоль)	2-Винилнафталин, ммоль	КОН, ммоль	Вода, Мл	Выход ^б , %	
					30	31
1	P ₄ (16)	8.0	30.0	0.70	58	-
2	P _{red} (12)	6.0	21.0	0.50	44	11

Примечание. а) Температура реакции 90–96°C, время 4 ч, количество используемого ДМСО 50 мл, все опыты проводились в атмосфере аргона. б) Выход рассчитан на взятое количество 2-винилнафталина. в) В пересчете на фосфор. - Не образуется.

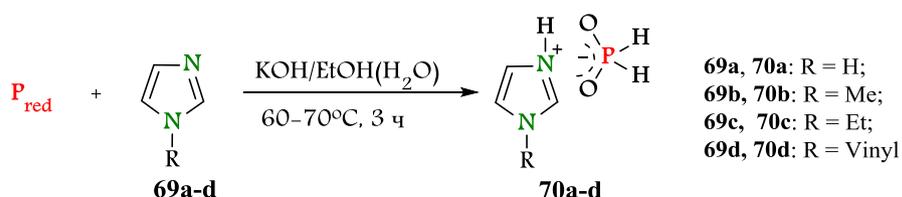
Таким образом, на примере стирола и 2-винилнафталина показана возможность успешного использования в синтезе фосфорорганических соединений доступного красного фосфора, который по реакционной способности не уступает белому фосфору, а в отношении

безопасности превосходит последний, поскольку, как и обычный товарный красный фосфор, воспламеняется на воздухе только при температуре выше 250°C, и значительно менее токсичен, чем белый фосфор. Прямые реакции стирола и 2-винилнафталина с элементарным фосфором в присутствии сильных оснований позволяют получать перспективные фосфорорганические соединения. Третичный фосфиноксид (**30**) является эффективным люминофором: его спектр флуоресценции практически не отличается от такового для нафталина. Комбинирование в структуре трис(2-нафтилэтил)фосфиноксида люминесцирующих заместителей и фосфиноксидной группировки, специфически комплексующей редкоземельные элементы, является новым подходом к созданию жидких и твердых сцинтилляторов с заданными характеристиками, в частности, для решения такой фундаментальной проблемы, как детектирование нейтрино.

1.2.1.7. Фосфорилирование имидазола и его производных

В попытке профосфорилировать 1-винилимидазол красным фосфором в различных системах (KOH/DMSO, водн.KOH/диоксан/МФК) нам удалось получить только гипофосфиты имидазолия. Лучшими условиями для этой реакции оказались: KOH/EtOH/гидрохинон, 60–70°C. В эту реакцию вступает и незамещенный имидазол. Выход полученных солей доходит до 62% (схема 107).

Схема 107. Взаимодействие красного фосфора с имидазолами



Строение солей **70** доказано методами спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P и ИК, а состав молекул подтвержден данными элементного анализа. Кроме того, эти соли были получены встречным синтезом из имидазолов **69a-d** и гипофосфористой кислоты (50% водный раствор).^[714] Эти данные свидетельствуют, что фосфорилирование имидазолов системой $\text{P}_{\text{red}}/\text{KOH}/\text{EtOH}(\text{H}_2\text{O})$ протекает через расщепление макромолекулы красного фосфора с образованием фосфид- и гипофосфит-анионов (см. [схему 3](#)).

Синтезированные гипофосфиты 3Н-имидазолия **70** представляют собой густые глицериноподобные жидкости желтого цвета. Они являются перспективными протонпроводящими ионными жидкостями и могут быть использованы для придания электропроводности диэлектрическим полимерным материалам, что было продемонстрировано

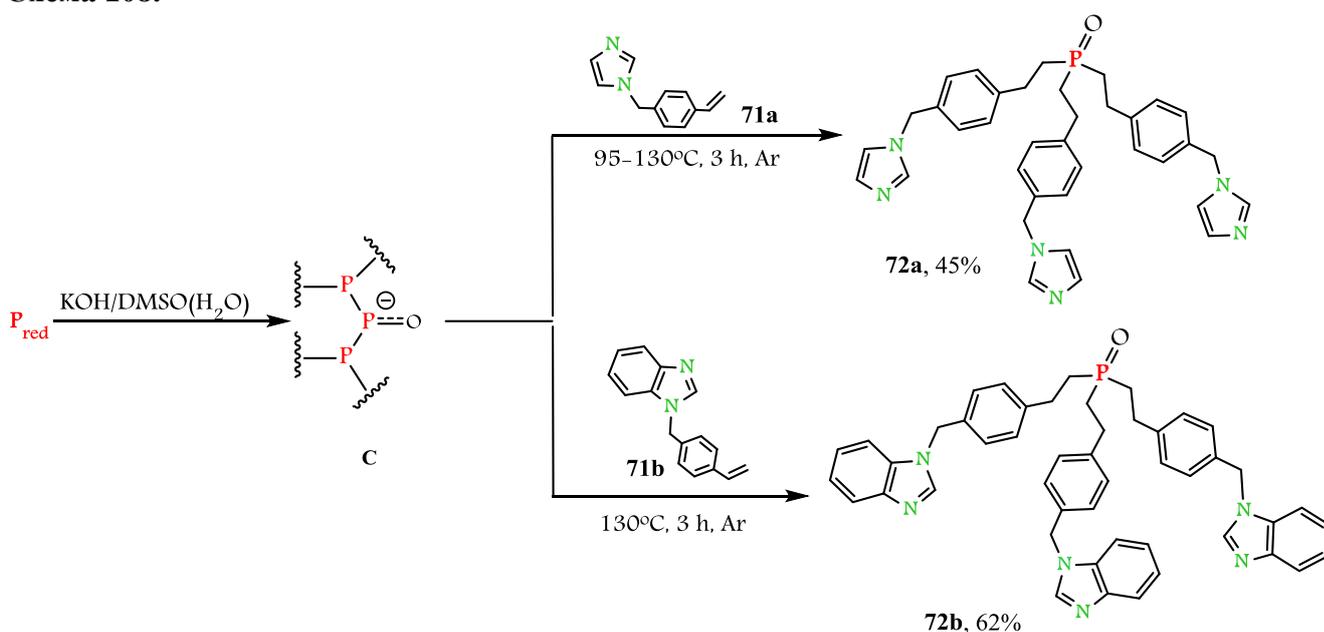
на примере промышленных микропористых трековых пленок из полиэтилентерефталата (ПЭТФ).

Пленки, полученные путем модификации ПЭТФ гипофосфитами имидазолия **70**, обладают высокой протонной проводимостью, достигающей $1.92\text{--}3.81 \cdot 10^{-4} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ (по данным импедансной спектроскопии), тогда как электрическая проводимость исходной пленки ПЭТФ не превышает $10\text{--}11 \cdot 10^{-12} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$. Использование новых протонпроводящих ионных жидкостей для модификации промышленной диэлектрической пленки ПЭТФ со сквозными микропорами (модель протонпроводящей мембраны для топливных элементов) позволяет увеличить на 7 порядков электропроводность этой пленки.

С целью получения новых данных, подтверждающих перспективность и общность метода синтеза формирования связи С-Р на основе элементарного фосфора и сверхоснований и синтеза функциональных органических фосфинов и фосфиноксидов, содержащих имидазольные заместители, мы изучили реакцию фосфорилирования 1-(4-винилбензил)-1*H*-имидазола (**71a**) и 1-(4-винилбензил)-1*H*-бензимидазола (**71b**) с красным фосфором в системе KOH/DMSO.

Эксперименты показали, что нагревание (95–130°C, 3 ч, аргон) имидазола **71a** или бензимидазола **71b** с красным фосфором в суспензии KOH/DMSO с небольшими добавками воды и гидрохинона ($P_{\text{red}} : \mathbf{71} : \text{KOH} : \text{H}_2\text{O} = 5 : 2 : 3.8 : 2.8$) приводит к образованию соответствующих функциональных третичных фосфиноксидов **72a,b** с выходом 45 и 62%, соответственно (схема 108). Реакция с обоими электрофилами, вероятно, протекает с участием полифосфинит-анионов **C** (схема 108).

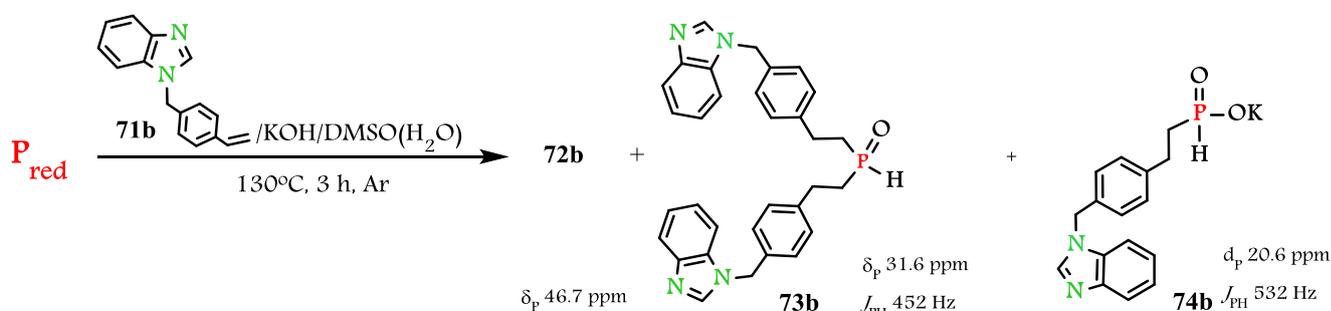
Схема 108.



Как видно из [схемы 108](#) винилбензимидазол **71b** оказался более активен в изучаемой реакции фосфинилирования, чем его неконденсированный аналог - винилимидазол **71a**, что, вероятно, связано с большей склонностью последнего к побочной реакции полимеризации.

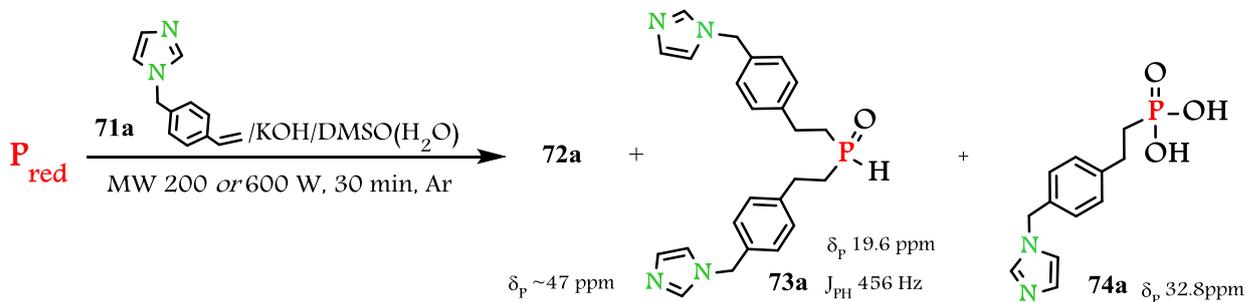
Хемоселективность процесса фосфинилирования бензимидазола **71b** красным фосфором в системе KOH/DMSO зависит от мольного соотношения реагентов фосфор: бензимидазол. При использовании соотношения $P_{red} : 71b = 5 : 2$ селективно образуется фосфиноксид **72b**, тогда как дальнейшее увеличение концентрации фосфора (мольное соотношение $P_{red} : 71b = 5 : 1$) приводит к нарушению хемоселективности реакции: наряду с фосфиноксидом **72b** в реакционной смеси были идентифицированы вторичный фосфиноксид **73b** и PH-фосфиновая кислота **74b** в соотношении 5 : 1: 1.5 ([схема 109](#)).

Схема 109.



В то же время под действием микроволнового облучения (200 или 600 Вт, 30 мин) хемоселективность данной реакции нарушается: наряду с ожидаемым третичным фосфиноксидом **72a** (выход 30%) в реакционной смеси идентифицированы соответствующие вторичный фосфиноксид **73a** и фосфиновая кислота **74a** ([схема 110](#)).

Схема 110.



Направить этот процесс в сторону преимущественного образования соединений **74a,b** (перспективных прекурсоров лекарственных средств), к сожалению, не удалось.

Таким образом, прямое фосфорилирование *N*-винилимидазола и *N*-винилбензимидазола красным фосфором в сверхосновной системе KOH/DMSO позволяет

получать ранее не известные функциональные фосфиноксиды с имидазольными и бензимидазольными заместителями – полидентатные хелатирующие лиганды для дизайна металлокомплексов широкого спектра назначения, а также перспективные прекурсоры лекарственных средств. Синтезированные в данном разделе фосфиноксиды **72a,b** исследованы на биологическую активность.

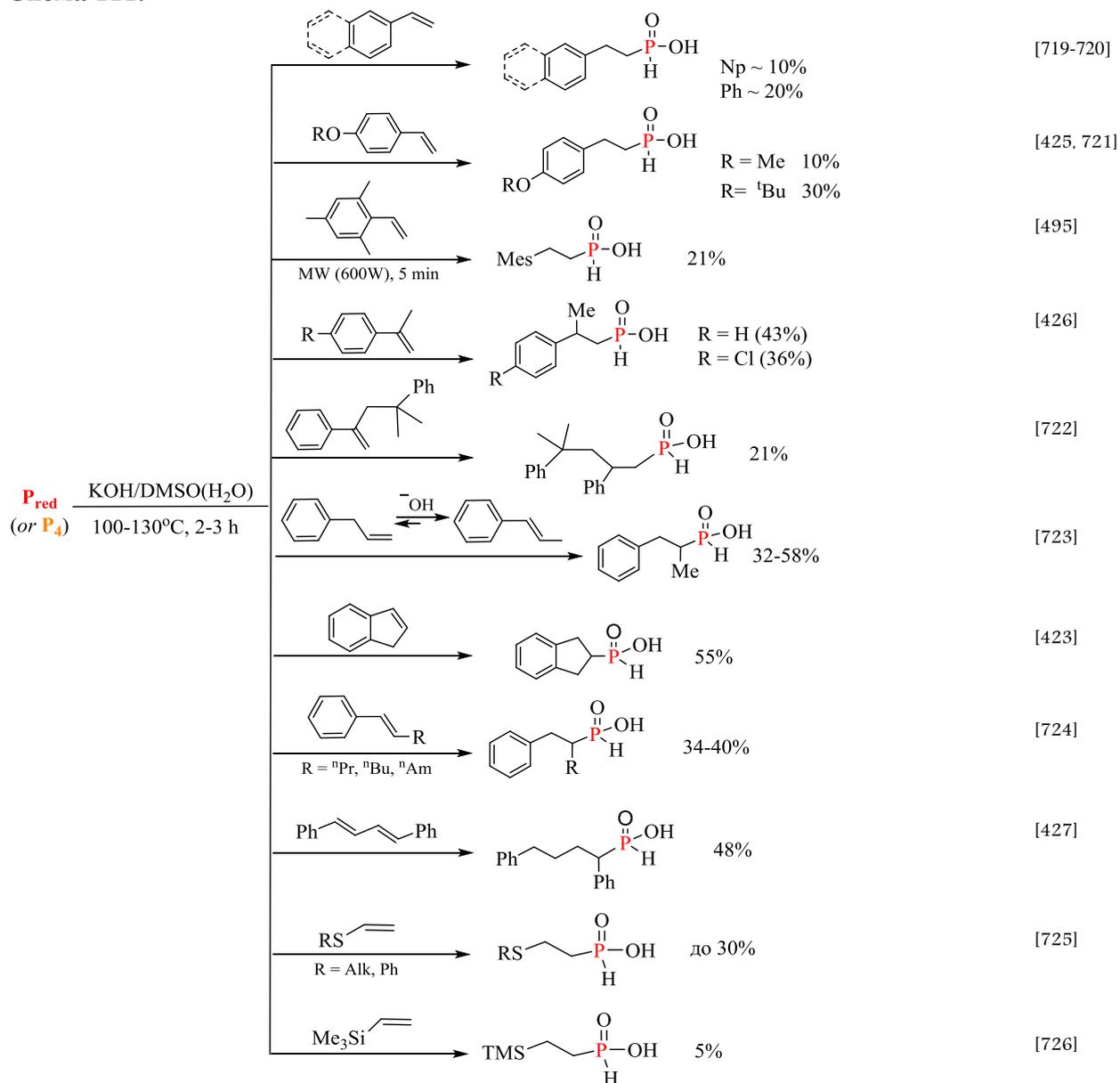
Оба соединения (**72a,b**) проявляют антибактериальную активность по отношению к тестовым грам-положительным микроорганизмам *Enterococcus durans* (микроорганизм, по свойствам и таксономической принадлежности близкий к *Staphylococcus aureus*) и *Bacillus subtilis* (споровый грам-положительный микроорганизм). Минимальная ингибирующая концентрация для соединения **72a** составляет 15.1 мкг/мл для *Enterococcus durans*. Антимикробная активность в отношении *Escherichia coli* умеренная для обоих образцов. Таким образом, соединение **72a** рекомендуется проверить относительно госпитальных штаммов (особенно это касается MRSA-стафилококка).

1.2.2.2. Фосфорилирование интернальных виниларенов

1.2.2.2.1. Реакции элементарного фосфора с аллилбензолами³⁸

В некоторых реакциях лаборатории Б. А. Трофимова, например, при фосфорилировании различных стиролов и алкенов, содержащих гетероатомы красным фосфором (см. схему 109-110) или метилхлорида желтым фосфором,^[715] были получены также фосфиновые и фосфоновые кислоты с небольшими выходами и, как правило, в виде смесей. В тоже время эти соединения находят широкое практическое применение в химии, биологии и медицине.^[716-718]

Схема 111.

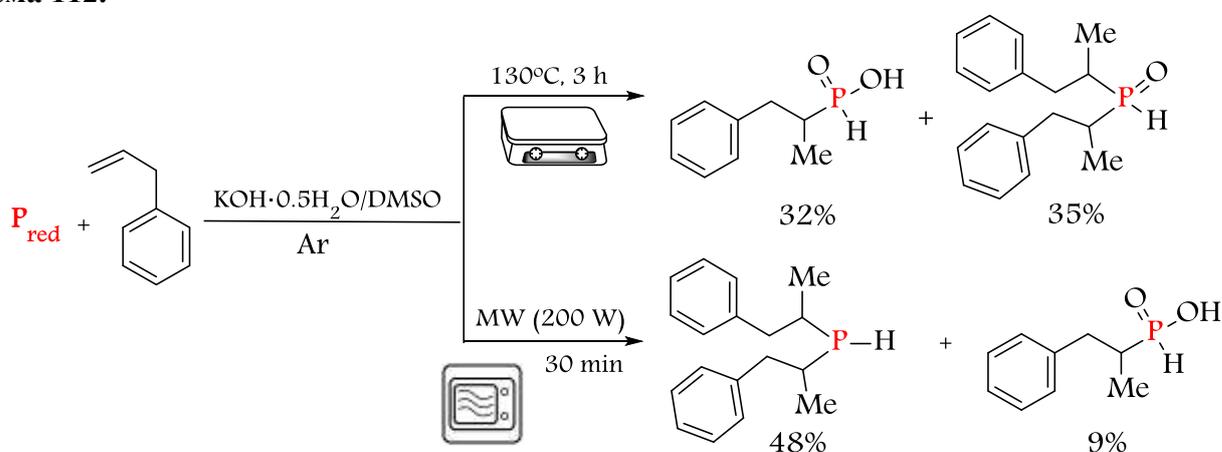


Например, они используются как сокатализаторы^[727-731] в органическом катализе, для модификации поверхности оксидных электродов,^[732] для создания антикоррозионных и

адгезионных покрытий,^[732] для синтеза биосорбентов,^[733] для защиты теплообменников, для дизайна биосовместимых титановых и фосфатнокальциевых имплантантов с привитыми фосфонатными слоями, для дизайна радиофармпрепаратов,^[80] а также для получения наногибридных материалов многоцелевого назначения^[158, 734-736] и экстракции тяжелых и трансурановых элементов.^[117, 164]

Недавно было показано, что красный фосфор реагирует с аллилбензолом в системе KOH/DMSO, образуя, в зависимости от условий реакции, преимущественно (1-метил-2-фенилэтил)фосфиновую кислоту^[723, 737] (130°C, 2 ч, выход 32-58%) или бис(1-метил-2-фенилэтил)фосфин и его оксид (при микроволновом содействии, выход 48%).^[723]

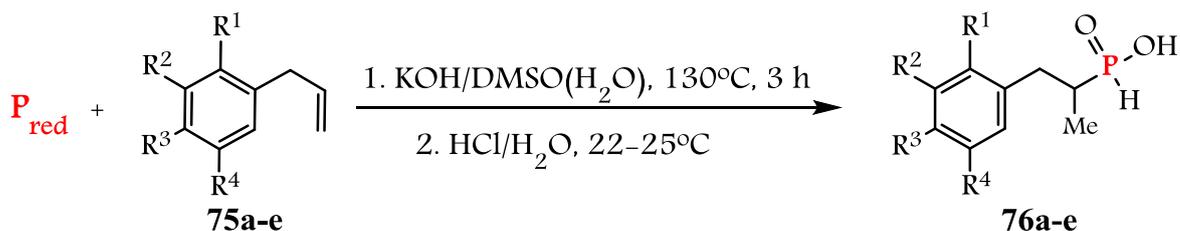
Схема 112.



С целью дальнейшего исследования фундаментальных аспектов этой перспективной реакции, а также для выяснения ее препаративных возможностей мы изучили фосфорилирование красным фосфором доступных аллилметокси- и аллилдиметоксибензолов в системе KOH/DMSO. Некоторые из аллилметокси- и аллилдиметоксибензолов встречаются в природе (эстрагол, анетол, метилэвгенол и т. д.), и как известно модифицирование природных объектов (# фосфинилирование) может привести к получению новых соединений с новыми биологическими свойствами.^[738]

Эксперименты показали, что красный фосфор реагирует с 1-аллил-2-метоксибензолом (75a), 1-аллил-2,3-диметоксибензолом (75b), 1-аллил-3,4-диметоксибензолом (75c), 1-аллил-2-метокси-3-метилбензолом (75d) и 1-аллил-2-метокси-5-метилбензолом (75e) в сверхосновной системе KOH/DMSO в присутствии небольших добавок воды и гидрохинона (ингибитор полимеризации алкенов) при 130°C (аргон, 3 ч), образуя, после разбавления водой и подкисления реакционной смеси, неизвестные ранее фосфиновые кислоты (76a-e) с выходом 50-61% (Таблица 22).^[739]

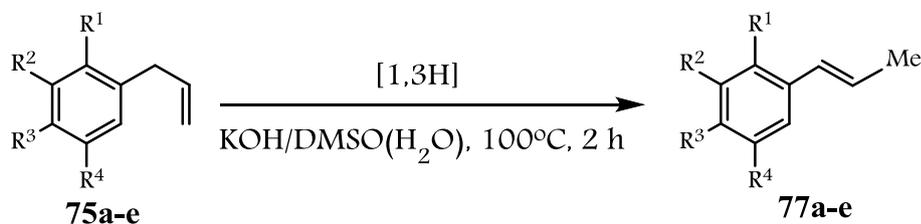
Таблица 22. Реакция красного фосфора с аллилбензолами в системе KOH/DMSO



№ Оп.	Метокси-аллилбензол	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Фосфиновая кислота	Выход кислоты 76 , %
1	75a	OMe	H	H	H	76a	60
2	75b	OMe	OMe	H	H	76b	50
3	75c	H	OMe	OMe	H	76c	57
4	75d	OMe	Me	H	H	76d	61
5	75e	OMe	H	H	Me	76e	58

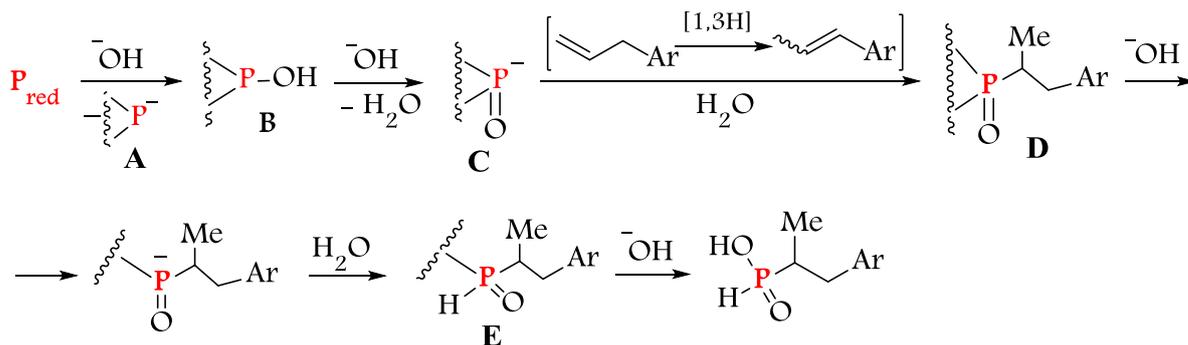
В качестве промежуточных продуктов реакции выделены *E*-проп-1-ениларены **77a-e** (выход 14-45%). Эти соединения образуются в результате [1,3*H*]-изомеризации исходных аллилметоксибензолов **75a-e**, которая, как было показано специальными экспериментами, протекает количественно в системе KOH/DMSO (100°C, 2 ч) (схема 113).^[739]

Схема 113. Прототропная изомеризация аллилметоксибензолов



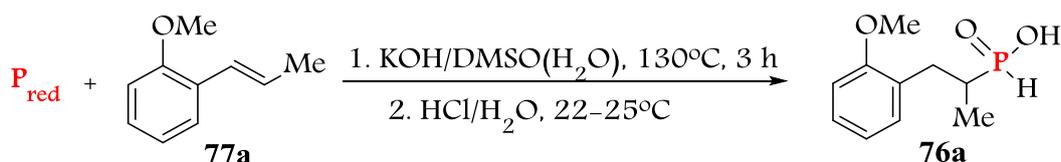
Образование фосфиновых кислот **76a-e** происходит, по-видимому, в результате нуклеофильного присоединения полифосфинит-анионов **C**, генерируемых из красного фосфора под действием гидроксид-ионов, к слабоэлектрофильной двойной связи *E*-проп-1-ениларенов **77a-e**. Дальнейшее расщепление гидроксид-ионами P-P связи в интермедиатах **D** и **E** приводит к целевым кислотам **76** (схема 114).

Схема 114.



На примере 1-метокси-2-(*E*-проп-1-енил)бензола (**77a**) было показано (схема 115), что *E*-проп-1-ениларены **77** действительно способны реагировать с красным фосфором в вышеуказанных условиях (Таблица 22), образуя фосфиновые кислоты **76** (в этом опыте выход кислоты **76a** 63%, а конверсия стирола **77a** 83%).

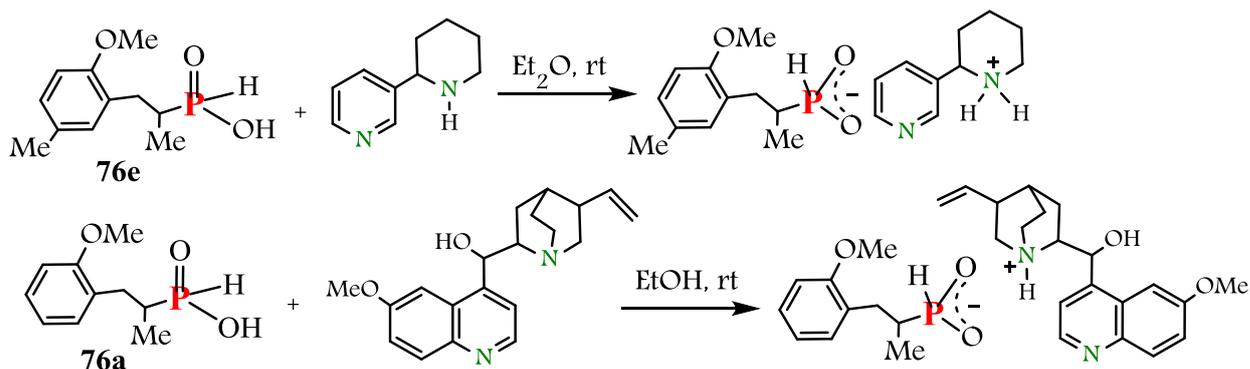
Схема 115.



Несколько меньшую реакционную способность аллилметоксибензолов **75a-e** по сравнению с незамещенным аллилбензолом^[737] можно, очевидно, объяснить стерическими факторами, а также тем, что наличие метоксигрупп в фенильном кольце промежуточных проп-1-ениларенов **75a-e** приводит к снижению электрофильности двойной связи (по сравнению с незамещенным проп-1-енилбензолом).^[737]

Полученные фосфиновые кислоты легко образуют соли с алкалоидами (анабазин, хинин), которые являются потенциальными веществами обладающими биологической активностью (см. 4 главу).

Схема 116.



Таким образом, на основе прямого фосфорилирования красным фосфором аллилметокси- и аллилдиметоксибензолов, в том числе, природных (**75a-c** – *o*-эстрагол, метилэвгенолы) в системе KOH/DMSO получил развитие удобный бесхлорный метод синтеза ранее неизвестных функциональных 1-метил-2-(метоксиарил)этилфосфиновых кислот реакционноспособных строительных блоков для органического синтеза^[83, 740-741] и интермедиатов для получения востребованных фосфовых кислот с метоксифенильными группами, которые находят, в частности, применение как антиоксиданты,^[742] ингибиторы *E.coli* DXR^[743] и дегидрохинатсинтетазы,^[744] а также в качестве модификаторов для биофункционализации оксидных наноповрхностей.^[745]

1.2.2.2. Реакция с аллилбензолами при микроволновом облучении

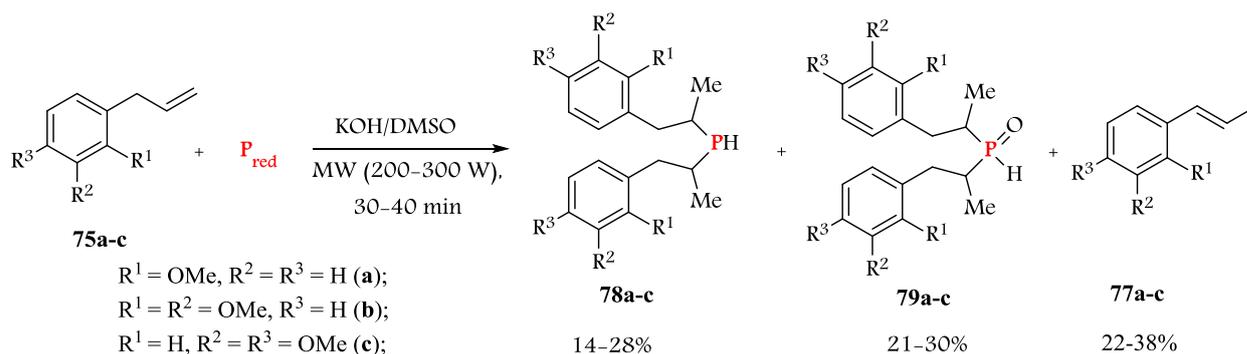
В данной работе эта перспективная реакция использована нами для направленного синтеза функционализированных вторичных фосфинов и фосфиноксидов из аллилметоксибензолов природного происхождения – *o*-эстрагола (**75a**) и метилэвгенолов (**75b,c**), которые, в частности, активно применяются как компоненты различных душистых композиций,^[746] входят в состав различных лекарственных препаратов, обладающих широкой биологической активностью.^[747]

Мы нашли, что аллилметоксибензолы (**75a-c**) фосфорилируются системой красный фосфор/KOH/DMSO (мольное соотношение $P_{red}/75a-c/KOH = 1.25 : 2.1 : 1$) в условиях микроволновой активации (200–300 Вт, 30–40 мин), образуя вторичные фосфины (**78a-c**)³⁹ и их оксиды (**79a-b**) с выходом 14–28 и 21–30%, соответственно (Таблица 23)^[748]. В качестве органических продуктов выделены *E*-1-пропенилметоксибензолы (**77a-c**) (выход 22–38%), образующиеся в результате [1,3H] изомеризации исходных аллилбензолов (**75a-c**) под действием супероснования.

Кроме того, в этих условиях образуются также некоторые количества (выход порядка 12%) 1-метил-2-(метоксифенил)этилфосфиновых кислот, которые ранее были получены с выходом до 52% фосфорилированием алкенов **75a-c** системой $P_{red}/KOH/DMCO/H_2O$ при обычном нагревании (130°C, 3 ч).^[739] Специально показано, что возвращенные изомерные *E*-1-пропенилметоксибензолы (**77a-c**) могут быть использованы (вместо аллилметоксибензолов (**75a-c**)) для получения вторичных фосфинов (**78a-c**) и их оксидов (**79a-c**).

³⁹ Данные фосфины из-за стерического окружения довольно устойчивы к окислению на воздухе как и Ph₃P в течение многих лет, что подтверждает факт того, что уже вторичные фосфиноксиды образуются только за счет присоединения фолифосфинит анионов. Кроме того, запах таких фосфинов не соответствует общепризнанному тошнотворному запаху для традиционных фосфинов, но напротив напоминает запахи растений и пряностей.

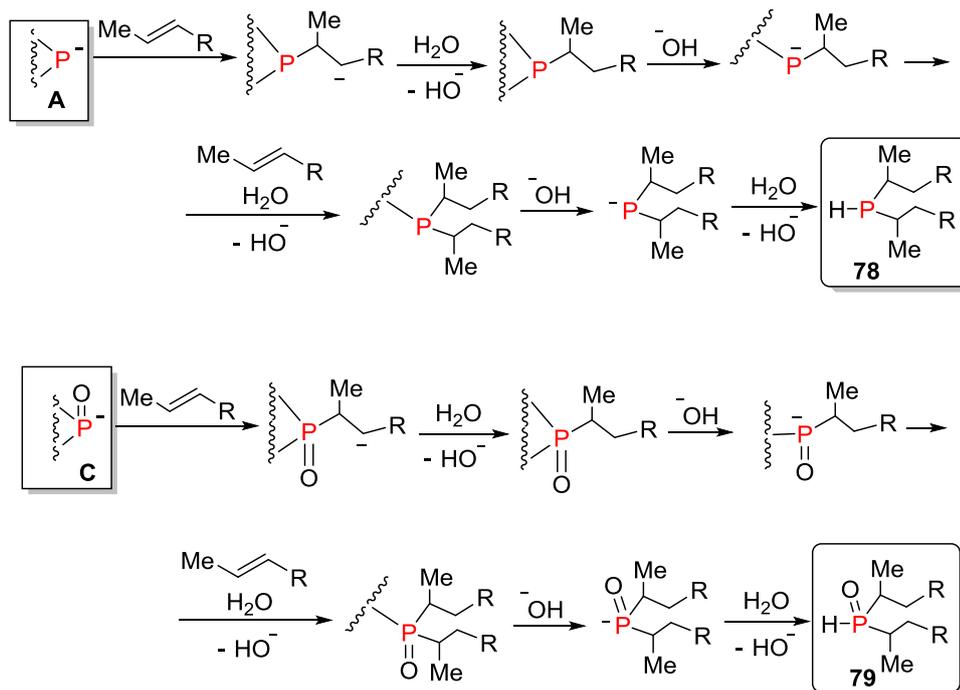
Таблица 23. Фосфини(ли)рование аллилметоксибензолов под действием микроволн



№	Метокси-аллилбензол	Мощность, W	t, min	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Выход, %	
								Фосфин 78	Фосфиноксид 79
1	75a	200	30	OMe	H	H	H	28	30
2	75б	300	40	OMe	OMe	H	H	16	-
3	75в	300	40	H	OMe	OMe	H	14	21

Это подтверждает то, что прямое фосфорилирование аллилбензолов (**1a-в**) включает стадию их [1,3H] изомеризации под действием супероснования. Последующее нуклеофильное присоединение к образующимся *E*-1-пропенилметоксибензолам (**77a-в**) полифосфид- (**A**) и полифосфинит-анионов (**C**), генерируемых при расщеплении P-P связей элементарного фосфора слабосольватированными (в среде DMSO) гидроксид-анионами,^[749] приводит к соответствующим фосфинам (**78a-с**) и фосфиноксидам (**79a-с**).

Схема 117.



Таким образом, прямым фосфорилированием аллилметоксибензолов природного происхождения триадой красный фосфор/КОН/DMSO в условиях микроволновой активации синтезированы новые функционализированные вторичные фосфины и фосфиноксиды – полупродукты для органического синтеза и лиганды для металлокомплексов специального назначения.^[62] Кроме того, синтезированные на основе эвгенола вторичные фосфиноксиды можно с известной долей вероятности рассматривать как перспективные фиксаторы душистых веществ.

Общее заключение к главе I.2.

Таким образом, на примере разнообразных стиролов показана возможность успешного использования в синтезе фосфорорганических соединений доступного обычного товарного красного фосфора, который воспламеняется на воздухе только при температуре выше 250°C, и значительно менее токсичен, чем белый фосфор.

ГЛАВА 2. ФОСФИН(ИЛ)ИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЛОВ Р-Н СОЕДИНЕНИЯМИ

2.1. Реакции присоединения Р-Н соединений

2.1.1. Реакции присоединения фосфина (РН₃)⁴⁰ к алкенам

Несмотря на то, что РН₃ является природным соединением, он чрезвычайно токсичен (см. приложение 2: Реагенты и растворители – фосфин). В тоже время он является ценным, дешевым, реакционноспособным синтоном в элементорганической химии, что подтверждается обзорами, главами в книгах и высокоимпактных статьях по его использованию.^[9, 431-432, 575, 751-754] В настоящее время разработаны несколько способов синтеза РН₃,^[9, 755] также фосфин является хвостовым газом^[756] фосфорной промышленности (при получении Н₃РО₄, Н₃РО₂ и их производных), где его сжигают в трубах загрязняя окружающую среду, когда могли бы отделять и использовать для получения особо ценных ФОС.^[757-758] А иногда фосфор в виде пыли и РН₃ просто попадает в атмосферу городов от промышленных предприятий, отравляя природу.^[759] Легкий синтез РН₃ (см. приложение 2), его относительно низкая стоимость и доступность делает его коммерчески привлекательным прекурсором для синтеза целого семейства ФОС.

Известно, что фосфин (РН₃) присоединяется, преимущественно под давлением, к непредельным соединениям, давая первичные, вторичные и/или третичные фосфины в зависимости от структуры алке(и)на и условий реакции. Реакция может инициироваться УФ, гамма-радиацией, пероксидами или катализироваться кислотами, основаниями или металлокомплексами.

Реакции линейных α-алкенов обычно дает смесь первичных, вторичных, третичных фосфинов. Использование избытка электрофила способствует образованию третичных фосфинов при высоких температуре, давлении и коротком времени реакции, при условии, что алкен не имеет «мешающих» стерических или электронных свойств. Реакция РН₃ с циклическими, разветвленными, или β-алке(и)нами ведет к снижению выходов третичных фосфинов, в некоторых случаях последние вообще не образуются, вместо этого формируются только первичные и вторичные фосфины. Для присоединения РН₃ к активированным алкенам (С=С) обычно используют основные или радикальные инициаторы, дающие анти-Марковниковские аддукты. Кислотно-катализируемые реакции дают обычно Марковниковские первичные и/или вторичные фосфины, редко третичные. Использование цеолитных

⁴⁰ Хотя и считается,^[750] что фосфин практически непригоден для синтетической химии из-за его пожаро- и взрывоопасности, а также высокой токсичности, тем не менее соблюдение техники безопасности (см. Приложение 2) позволяет с ним работать весьма успешно и продуктивно.

катализаторов приводит к преимущественному образованию первичных фосфинов. Использование же солей переходных металлов уже дает в основном третичные фосфины. Селективность почти всех реакций с участием PH_3 зависит от давления (с увеличением давления увеличивается растворимость PH_3 в растворителе), природы субстрата и соотношения реагентов, в меньшей степени от природы растворителя.

Синтез фосфор- и азот-содержащих органических соединений, которые широко используются, как промышленные и лабораторные реагенты, фармацевтические препараты, удобрения и прочие, может быть перспективной сферой каталитического использования амидных и гидридных комплексов лантаноидов. Каталитическая гидрофункционализация, то есть реакция присоединения связей E-H (E = P, N) по кратным связям $\text{C}\equiv\text{C}$, предлагает эффективный и элегантный синтетический подход получения таких соединений. Действительно, эта реакция является атом-экономной, природосберегающей синтетической методологией, позволяющей осуществлять контроль регио-, хемо- и стереоселективности в условиях катализа. К настоящему времени значительный прогресс был достигнут в разработке эффективных и селективных катализаторов внутримолекулярного гидрофосфинирования [и гидроаминирования, в то время как развитие межмолекулярной версии этой реакции остается нерешенной проблемой.

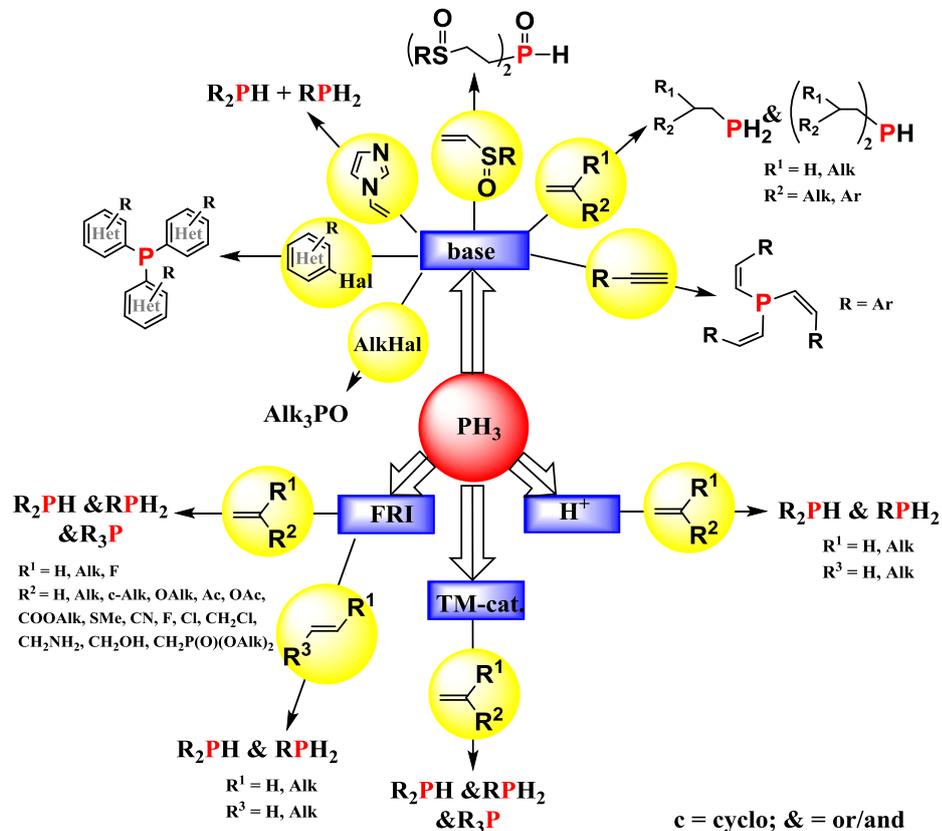
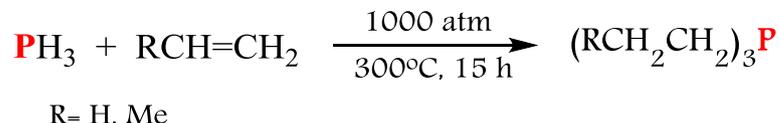


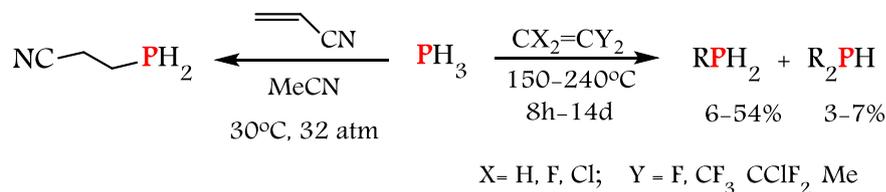
Рис. 16. Общая схема применения PH_3 в синтетической химии

Реакции с непредельными соединениями (ациклические)

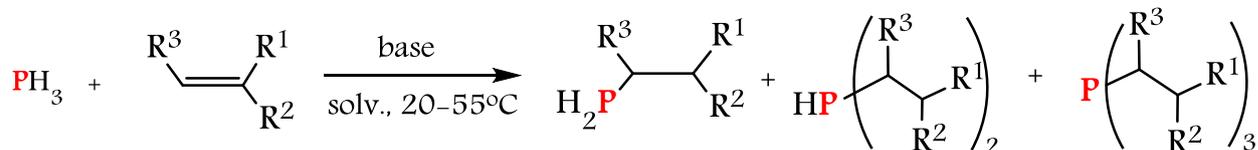
Фосфин (PH_3) присоединяется к неактивированным алкенам без катализаторов только под огромным давлением:^[760]

Схема 118.

К активированным непредельным соединениям имеющим в качестве заместителей F, CN группы PH_3 присоединяется также безо всяких катализаторов только при высокой температуре или большим давлением.^[761-763]

Схема 119.*a) нуклеофильное присоединение*

PH_3 достаточно легко присоединяется к активированным алкенам в присутствии оснований, таких как концентрированные водные р-ры KOH или NaOH, NaOH(тв.), гептаметилбигуанид, конц. водн. р-р NH_3 , образуя смеси первичных, вторичных и третичных фосфинов. Селективностью процесса можно управлять варьируя его условия (мольное соотношение реагентов, температура, время, давление, основность среды).

Схема 120.

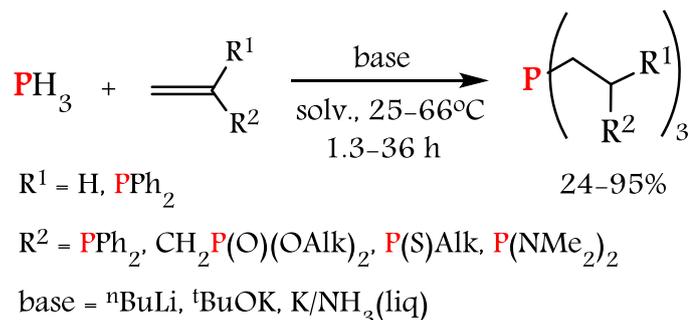
$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{CN}, \text{CONH}_2, \text{NO}_2, \text{COEt}, \text{COOC}_{12}\text{H}_{25}$,

$\text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}$,

$\text{R}^3 = \text{H}, \text{Ac}$ base = aq.KOH(conc.), NaOH(aq. or solid), HMBG, aq. NH_3 (conc.)

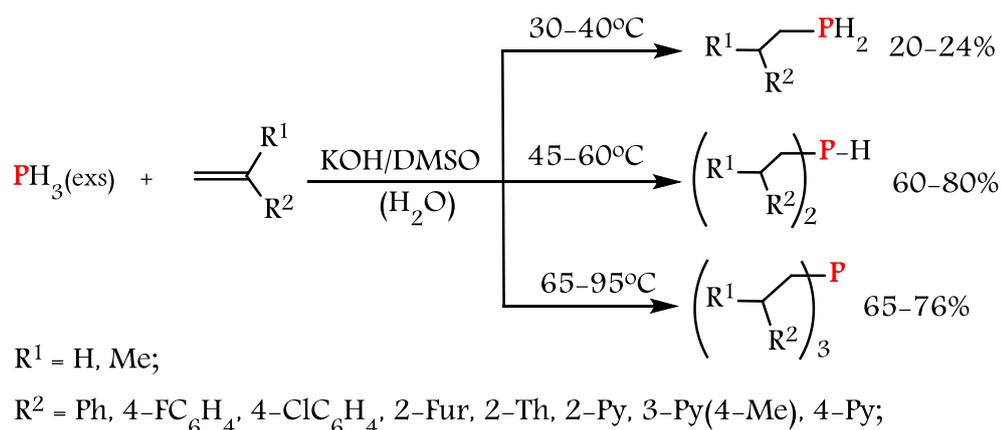
В присутствии более сильных оснований ($^t\text{BuLi}$, $^t\text{BuOK}$ или $\text{K}/\text{NH}_3(\text{liq})$) в основном уже образуются третичные фосфины, например (Схема 121):

Схема 121.



В лаборатории Бориса Александровича Трофимова был развит метод взаимодействия PH_3 со слабо электрофильными алкенами и алкинами использующий супероснованные системы типа гидроксид щелочного металла/полярный апротонный растворитель (DMSO, HMPA) или условия МФК (концентрированный 50-60% водный раствор щелочи/растворитель (диоксан, бензол, толуол)/катализатор межфазного переноса).^[431, 575]

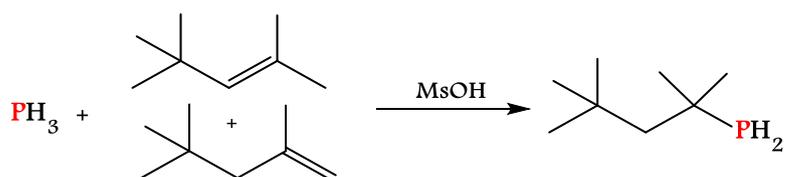
Схема 122.



б) Электрофильное присоединение

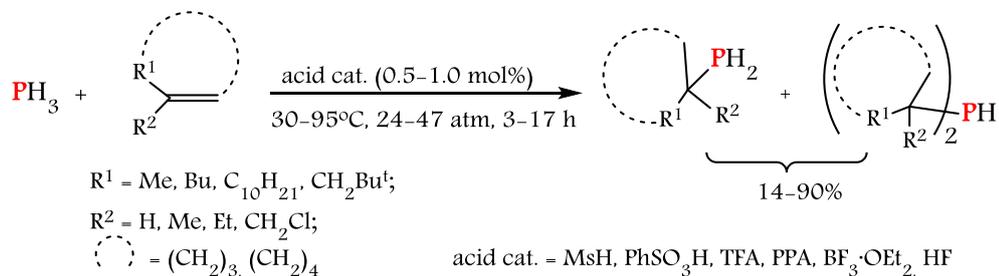
Японские авторы установили, что фосфин способен присоединяется к диизобутиленам (смесь 2,4,4-триметил-1- и -2-пентенов) в присутствии метансульфо кислоты, давая (1,1,3,3-тетраметилбутил)фосфин (${}^t\text{OctPH}_2$) с 56% выходом^[764]. Подробности реакции не обсуждаются. Данного типа реакции чрезвычайно редки в литературе.

Схема 123.



В присутствии кислых катализаторов PH_3 под давлением способен взаимодействовать с неактивированными алкенами, или полипропенами и полибутенами давая в основном первичные фосфины и небольшое количество вторичных фосфинов:^[765-766]

Схема 124.

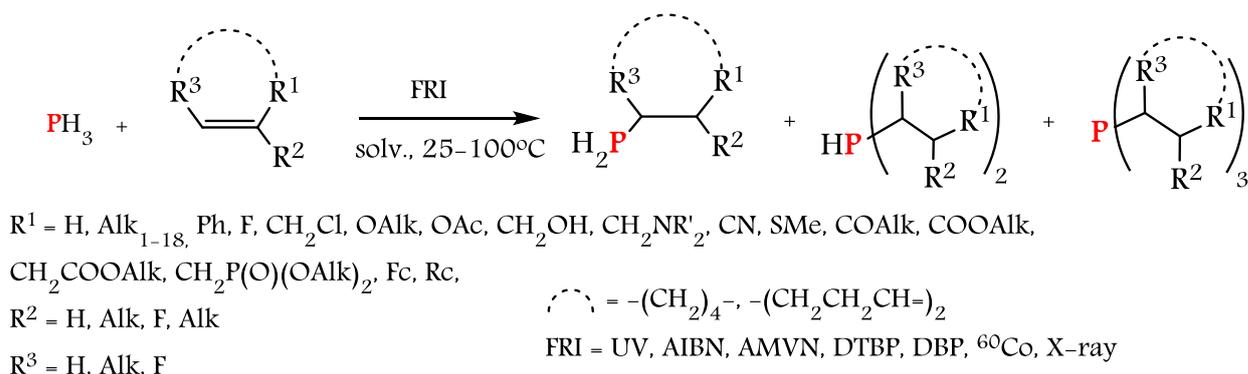


Однако акрилонитрил в этих условиях не взаимодействует с PH_3 .

в) радикальное присоединение

Обычно PH_3 присоединяется к непредельным соединениям в присутствии радикальных инициаторов,^[431, 761, 763, 767] где в зависимости от природы инициатора и субстрата (а также его строения) меняется селективность реакции (образуются либо смеси первичных, вторичных, третичных фосфинов либо главным образом только первичный или третичный фосфины – главные продукты радикальных реакций). Выход вторичных фосфинов в этих реакциях сильно варьируются и зависят от природы инициатора. Однако при одновременном облучении УФ (365 нм) и действии катализатора (AMVN) за 7 ч при 25-30°C получают Bu_3P (88%) и Oct_3P (66%).^[768-769]

Схема 125.



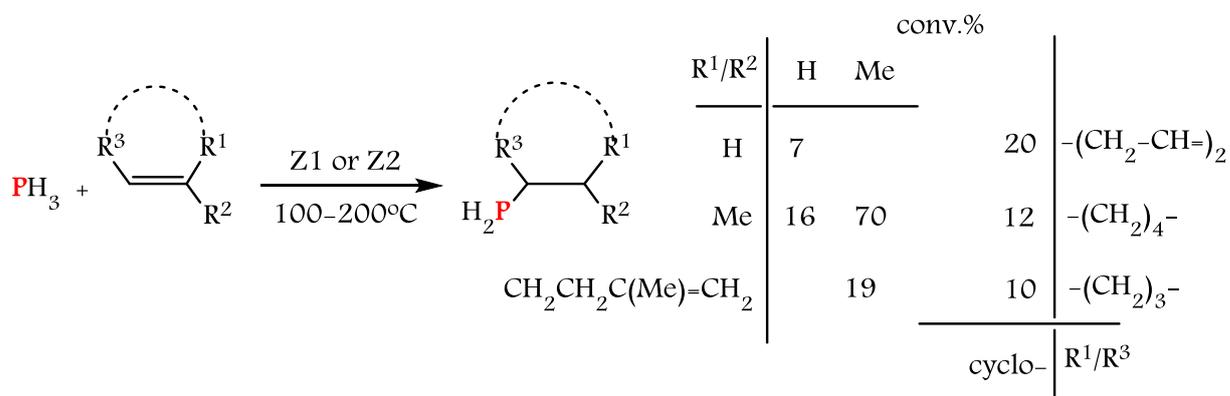
г) присоединение на металлокомплексных катализаторах

Металлокомплексный катализ редко используется в реакции присоединения PH_3 к различным субстратам ввиду способности фосфина ингибировать процесс, происходящий на частицах катализатора (является каталитическим ядом).

В случае использования металлокомплексного катализа не всегда образуются селективно только один из продуктов: первичный, вторичный или третичный фосфины, но иногда либо смеси, либо загрязнены образованием теломеров. Ниже представлены несколько примеров металлокомплексного катализа.

Этилен, пропилен, изобутилен и другие высшие и циклические алкены взаимодействуют с PH_3 при повышенном давлении (8–190 атм) на боро-силикатном цеолите пропитанном $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (**Z1**) или без пропитки (**Z2**) при 100–200°C давая только первичные фосфины.^[762]

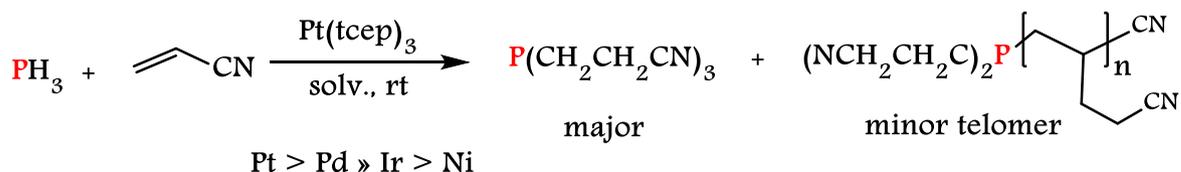
Схема 126.



Известно несколько примеров взаимодействия PH_3 с активированными алкенами в присутствии металлокомплексных катализаторов.^[751, 762] Акрилонитрил может реагировать с PH_3 на каталитических системах: $\text{PtCl}_4/\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2/\text{NaOH}$, $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{P}[\text{CHR}(\text{OH})]_3$, $\text{Pt}(\text{tcep})_3$, $\text{NiCl}_2/\text{NH}_3(\text{liq. or aq.})$,^[52, 770-771] $\text{Fe}/\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3$, где преимущественно образуются третичные фосфины.

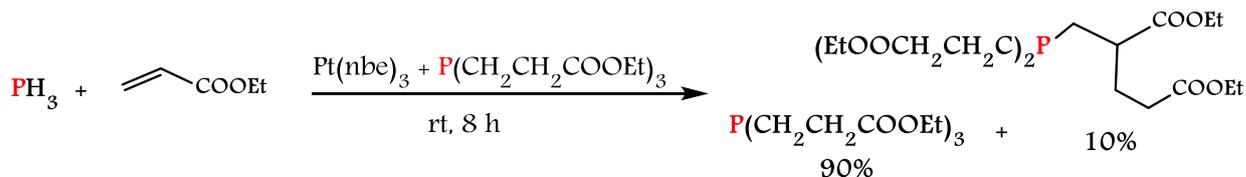
Например, образующийся в процессе реакции $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3$ (tcep) неохотно реагирует с трис(фосфин)платиновыми частицами, позволяя быть такому катализатору координационно ненасыщенным. Также в бис(фосфин)акрилонитрилплатиновом комплексе акрилонитриловый лиганд не подвергается замещению на tcep даже в присутствии 50 экв. этого фосфина.

Схема 127.



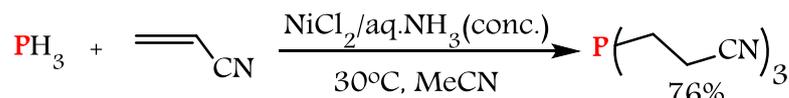
Когда PH_3 пропускали через теплый р-р этилакрилата в присутствии 0.002 экв. Pt катализатора, исключительно образовывался третичный фосфин и теломер.^[772]

Схема 128.



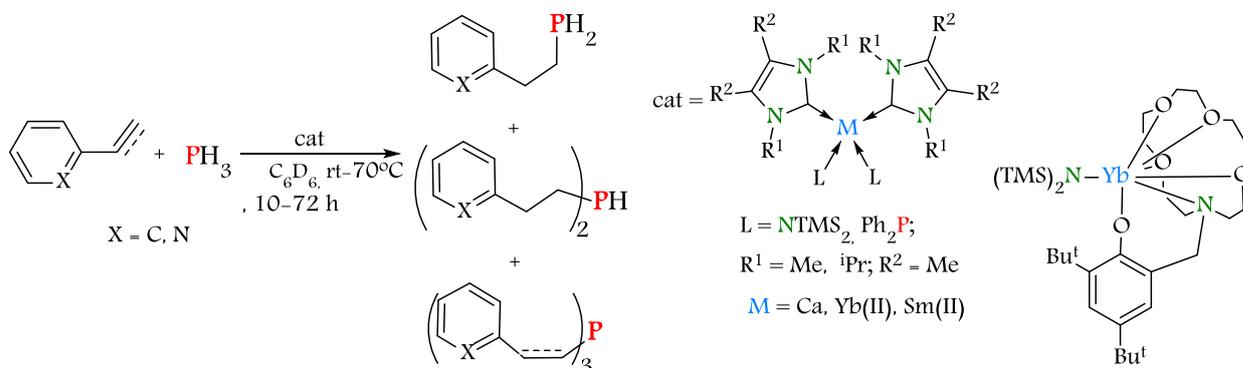
Очень активный акрилонитрил способен присоединять PH_3 уже под действием никель-аммиачного комплекса:^[770]

Схема 129.



Совсем недавно Трифонов Александр Анатольевич с сотрудниками опубликовал гидрофосфинирование фосфином стирола, 2-винилпиридина и фенилацетилена под действием серии бис-амидных комплексов $\text{Ca}(\text{II})$, $\text{Yb}(\text{II})$, $\text{Sm}(\text{II})$, содержащих координированные нейтральные карбеновые лиганды.^[754]

Схема 130.



Нами в усовершенствование способа получения фосфинов замещенных функциональными группами были разработаны условия фосфинирования стиролов, содержащих функциональные группы.

2.1.1.1. Реакции присоединения фосфина к 4-метоксистиролу⁴¹

Вторичные и третичные фосфины и фосфинхалькогениды в настоящее время интенсивно используются как эффективные лиганды^[278, 773-777] и прелиганды^[778-782] для дизайна металлокомплексных катализаторов, экстрагенты благородных, редкоземельных и трансурановых элементов,^[115, 783-784] специальные растворители для получения полупроводниковых наноматериалов,^[231, 785-786] антипирены^[243, 787-789] и строительные блоки для дизайна различных фосфорорганических соединений.^[790-792] Особое внимание привлекают фосфины и фосфинхалькогениды, содержащие электроно-донорные и стерически затрудненные алкоксиарильные заместители.^[776] Эти соединения являются эффективными лигандами для дизайна новых систем, катализирующих реакции кросс-сочетания,^[703-709, 793] активацию С-Н связей,^[710] гидрирование эфиров,^[711] присоединение арилбороновых кислот к альдегидам,^[520] цианосилилирование карбонильных соединений,^[712] аминокарбонилирование алкилиодидов.^[794] Вместе с тем, синтезы таких лигандов, например, трис(4-метоксифенил)фосфина, является многостадийными, трудоемкими^[795] и базируются на применении агрессивных галогенидов фосфора и металлоорганических реагентов.^[795-796]

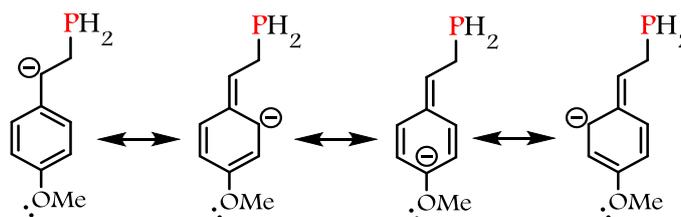
Альтернативным атом-экономичным подходом к синтезу фосфинов с алкоксиарильными фрагментами может быть присоединение фосфина (PH_3) к алкоксивиниларенам. Однако радикальное присоединение фосфина к стиrolам приводит к смеси всех возможных аддуктов, а также требует применения высокого давления (28 атм).^[431, 797] Электрофильное присоединение фосфина (как основанию) к алкенам не типично и во всех известных случаях необходимо использование сверхстехиометрических количеств кислот.^[765] В то же время, нуклеофильное присоединение фосфина к кратным связям сейчас привлекает все большее внимание, благодаря открытию катализа этой реакции супероснованиями и способу контролируемой генерации фосфина (в смеси с водородом) под действием водной щелочи на нагретую суспензию красного фосфора в толуоле (или диоксане).^[432, 672, 798]

В то же время нуклеофильное присоединение фосфина к пара- (или орто-алкоксивинилбензолам) неблагоприятно как в кинетической, так и в термодинамической областях.

В случае 1-метокси-4-винилбензола промежуточный углеродный анион будет дестабилизирован электронодонорным эффектом 4-метоксигруппы (схема 131).

⁴¹ Совместно с д.х.н. Артемьевым А.В.

Схема 131.

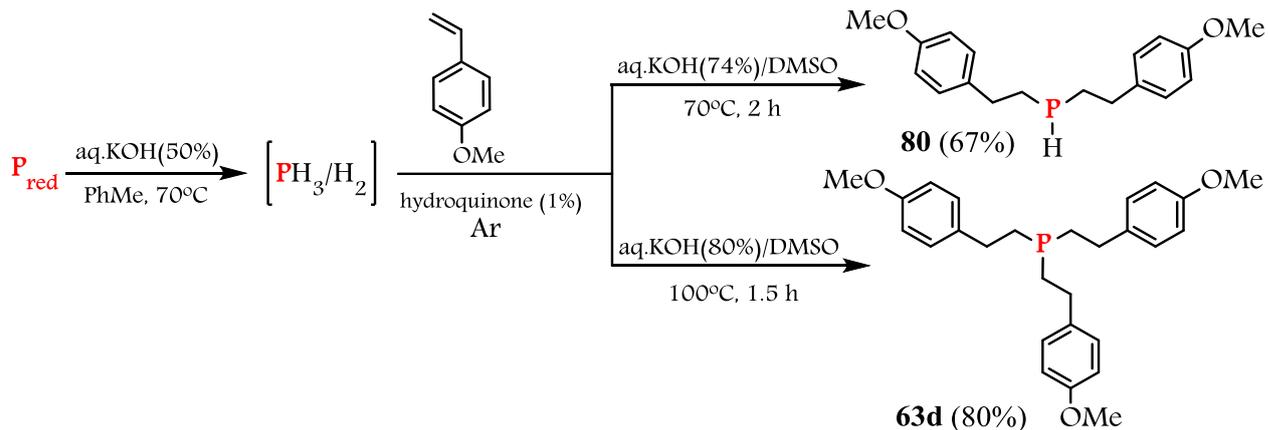


Действительно, наши квантово-химические расчеты [B3LYP/6-311+G(d, p), учитывающие эффект растворителя (IPCM, $\epsilon = 45$)], показали, что LUMO 1-метокси-4-винилбензола несколько выше (на 0,13 эВ), чем у незамещенного стирола. Поэтому нуклеофильное присоединение фосфина к 1-алкокси-4-виниларенам, по-видимому, имеет меньшую вероятность. Тем не менее, разность энергий LUMO в конечном счете невелика, чтобы полностью запретить нуклеофильное присоединение в случае 1-метокси-4-винилбензола. Несмотря на меньшую вероятность вышеуказанной реакции, мы обнаружили, что 1-метокси-4-винилбензол оказался достаточно реакционноспособным электрофилом относительно фосфид-анионов.

Эксперименты показали,^[799] что фосфин реагирует с 1-метокси-4-винилбензолом под действием суперосновной каталитической системы KOH/DMSO в присутствии небольших количеств воды при 70–100°C (аргоновый слой) с образованием региоспецифически антимарковниковских аддуктов, бис[2-(4-метоксифенил)этил]фосфин (**80**) и трис[2-(4-метоксифенил)этил]фосфин (**63d**). В реакции протоны воды играют роль промежуточного карбанионного перехватчика, тем самым предотвращая анионную полимеризацию 1-метокси-4-винилбензола. Действительно, в отсутствие воды выход целевых продуктов падает и количество олигомеров увеличивается. При более высоких концентрациях воды реакция замедляется из-за более низкой основности среды и, следовательно, уменьшается ионизация фосфина. Контролируемая генерация фосфина вместе с водородом^[800] была получена в отдельном реакторе путем добавления водного раствора KOH к суспензии красного фосфора в толуоле (схема 132).^[801]

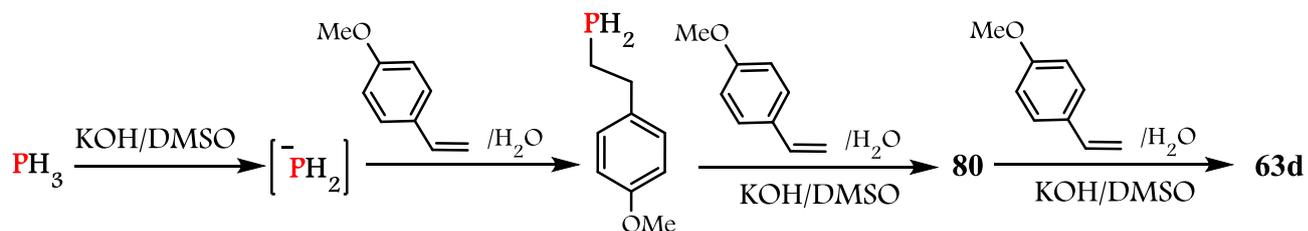
Фосфины **80** или **63d** селективно получали при следующих условиях: медленное добавление (1,5 часа) 1-метокси-4-винилбензола к суспензии KOH/DMSO (в присутствии небольшого количества H₂O), нагретой до 70°C, с одновременным интенсивным пропусканием потока фосфина через суспензию с получением вторичного фосфина **1** с выходом 67%. Когда реакция проводилась при 100°C в чуть более основной системе KOH/DMSO при дополнительном введении 1-метокси-4-винилбензола в реакционную смесь после завершения подачи фосфина (общее время реакции составляет 1 ч 40 мин), третичный фосфин **2** образуется с выходом 80%.^[799]

Схема 132.



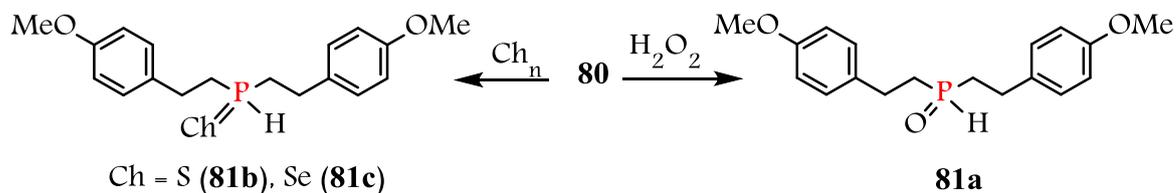
В отсутствие КОН реакция не идет. Это косвенно доказывает нуклеофильный механизм присоединения, который предполагается через фосфид-анионы, образующиеся из фосфина в системе КОН/DMSO (схема 133). Продукт моноприсоединения фосфина к 1-метокси-4-винилбензолу, первичный 2-(4-метоксифенил)этилфосфин, был идентифицирован в реакционной смеси методом ЯМР ^{31}P .

Схема 133



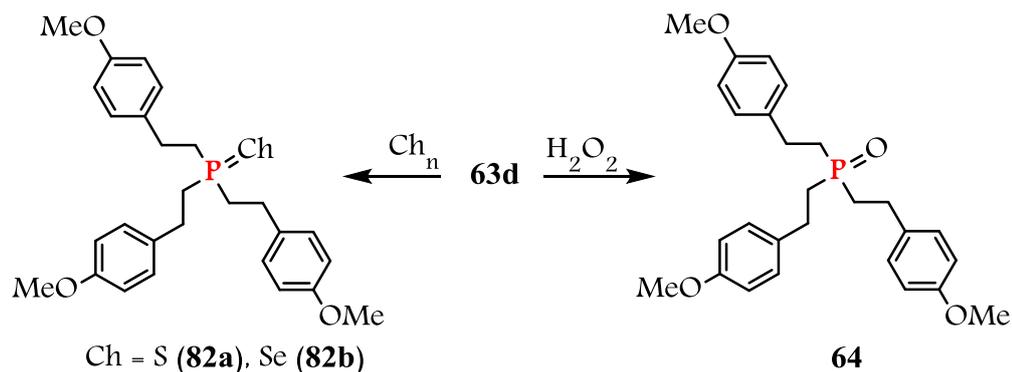
Вторичный фосфин **80** легко реагирует с водным раствором H_2O_2 (ацетон, 22–25°C, 1 час), элементарной серой и селеном в толуоле (22–25°C, 30 мин), давая соответствующий вторичный фосфиноксид **81a**, фосфинсульфид **81b** и селенид фосфина **81c** с выходами 95–98% (схема 134).

Схема 134.



В аналогичных условиях третичный фосфин **63d** дает соответствующие третичные фосфиноксид **64**, фосфинсульфид **4b** и фосфинселенид **4c** с высокими выходами (98–99%) (схема 135).

Схема 135.



Таким образом, на примере 1-метокси-4-винилбензола и фосфина впервые было выполнено нуклеофильное присоединение РН-кислот к слабоэлектфильной двойной связи алкоксивиниларинов. Реакция протекает в системе KOH/DMSO и представляет собой удобный подход к синтезу новых вторичных и третичных фосфинов и фосфинхалькогенидов с электронно-обогатненными и стерически затрудненными метоксифенильными заместителями, возможными лигандами для разработки специальных металлокомплексных катализаторов^[777, 790, 802-803] и строительных блоков^[790] для органического синтеза. Например, бис[2-(4-метоксифенил)этил]фосфин **80** и его селенид **81c** были успешно использованы до настоящего времени для получения диселенофосфинатов в результате трехкомпонентных реакций между вторичными фосфинами или фосфинселенидами, элементарным селеном и основаниями (гидроксиды щелочных металлов, аммиак, амины),^[804-806] а также для синтеза бис(диорганоселенофосфорил)селенидов из вторичных фосфинов и элементарного селена.^[807]

2.1.1.2. Реакции присоединения фосфина к 4-*трет*-бутилстиролу

Общеизвестно, что органические фосфины и фосфинхалькогениды широко используются в качестве эффективных лигандов для металлокомплексных катализаторов.^[773] Среди таких лигандов особенно важны объемные фосфины и фосфиновые халькогениды. Они используются в качестве строительных блоков для разработки новых каталитических систем для активации реакций кросс-сочетания,^[808-810] аминирования,^[811-812] цианирования,^[813] силилирования,^[814-815] гидроборирования виниларенов,^[816] арилирования кетонов,^[817] реакций циклизации,^[818] димеризации,^[819] тримеризации,^[820] и полимеризации^[821-822] ненасыщенных соединений и т. д.

Как правило, громоздкие фосфины и халькогениды фосфина синтезируются из опасных галогенидов фосфора и металлоорганических реагентов. Альтернативным и удобным подходом к образованию связи С-Р являются реакции РН-аддендов с алкенами. Самым простым из

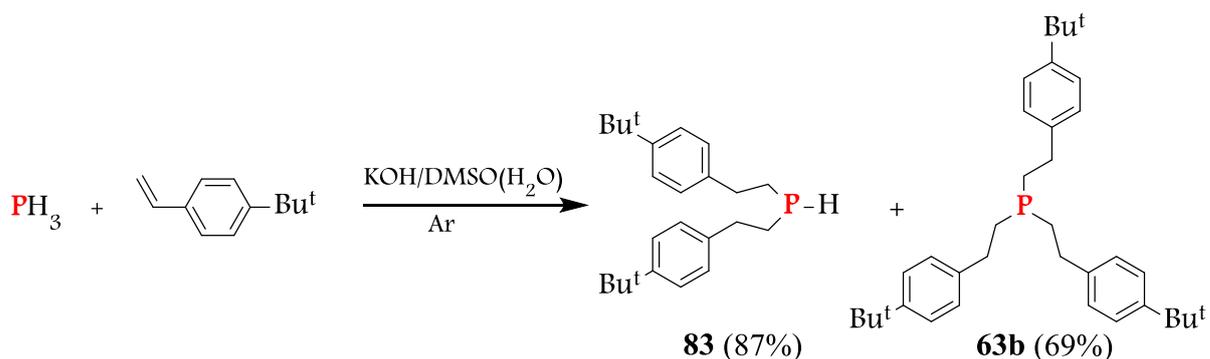
доступных^[672] сейчас РН-аддендов является фосфин (РН₃). Однако эта альтернатива систематически не разрабатывается, хотя недавно было опубликовано несколько реакций присоединения фосфина к множеству С-С связи.^[4, 432, 791]

В этом разделе диссертации представлен простой атомно-экономный, одностадийный метод синтеза новых вторичных и третичных фосфинов и фосфинхалькогенидов, содержащих громоздкие стерически затрудненные *трет*-бутилфенильные заместители. Примером этого способа является нуклеофильное присоединение РН₃ к 4-(*трет*-бутил)стиролу в системе КОН/DMSO. Исследование реакции также имеет принципиальное значение как для фосфорорганической, так и для химии алкеновых соединений. Действительно, присоединение РН-нуклеофилов к арилалкленам весьма необычно и, насколько нам известно, описано только для стирола, α-метил- и α-фенилстирола.^[823-825] При специально форсированных суперосновных условиях (система нафталинид натрия/TMEDA/THF), СН-кислота (2-метилпропановая), по-видимому, является единственным нуклеофилом, способным присоединяться к стирулу.^[668]

Поскольку электронодонорные заместители в бензольном кольце должны замедлять нуклеофильное присоединение к двойной связи стирола, возможность реакции фосфина с 4-(*трет*-бутил)стиролом далеко не очевидна.

Мы обнаружили, что РН₃ реагирует с 4-(*трет*-бутил)стиролом в суспензии КОН/DMSO в присутствии небольшого количества Н₂О при 70-120°C в течение 3 ч, давая бис[4-(*трет*-бутил)фенилэтил]фосфин **83** и трис[4-(*трет*-бутил)фенилэтил]фосфин **63b** (схема 136).^[801]

Схема 136.



В отсутствие КОН никакой реакции не происходит. Этот факт подтверждает нуклеофильный механизм присоединения, который, как предполагается, проходит через фосфид-анионы, образованные из фосфина под действием суперосновной системы КОН/DMSO.

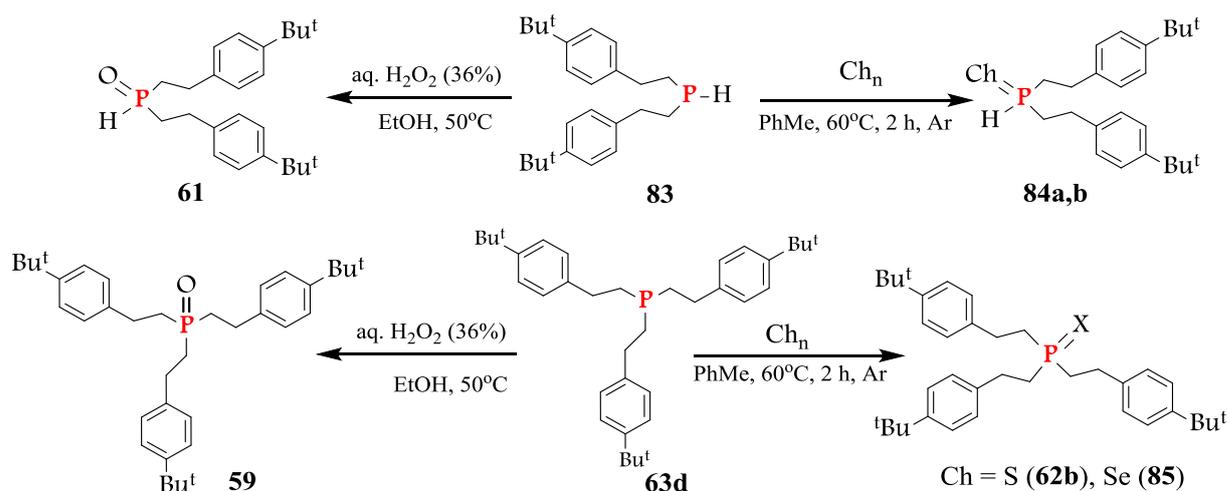
Были разработаны условия для селективного получения фосфинов **83** или **63d**. Вторичный фосфин **83** синтезирован с выходом 87% медленным добавлением 4-*трет*-бутил

стирола к суспензии KOH/DMSO (~ 2 мас.% H₂O от общей массы реакционной смеси стирола KOH/ДМСО), нагретой до 70°C с одновременным интенсивным пропусканием тока PH₃ через суспензию. Исчерпывающее и селективное 4-*трет*-бутилфенилирование PH₃ происходит при 70–120°C в системе KOH/DMSO в присутствии H₂O (1,5 мас.%) при дополнительном введении 4-*трет*-бутилстирола (~ 1/3 от общего веса) в реакционную смесь после прекращения подачи PH₃. Эти условия позволяют получать фосфин **63d** с выходом 69%.^[801]

Заметим, что в радикальных условиях (60–65°C, AIBN, диоксан) фосфин присоединяется к 4-*трет*-бутилстиролу неселективно, образуя смесь соответствующих первичных, вторичных и третичных фосфинов с низкими выходами.

Фосфины **83**, **63d** плавно реагируют с водным раствором H₂O₂, элементарной серой и селеном в толуоле с получением соответствующих вторичных **61**, **84a,b** и третичных **59**, **62b**, **85** фосфин халькогенидов с высокими выходами (схема 137).[¶]

Схема 137.

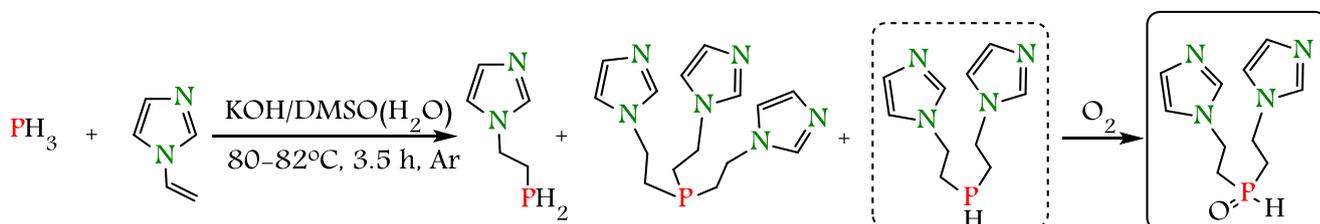


Таким образом, реакция фосфина с *трет*-бутилстиролом оказывается удобным подходом к синтезу новых вторичных и третичных фосфинов и фосфиновых халькогенидов с громоздкими стерически затрудненными *трет*-бутилфенильными фрагментами, возможными лигандами для разработки специальных металлических комплексных катализаторов, а также в качестве промежуточных соединений и координационных растворителей для получения проводящих наноматериалов.^[231, 826–829]

2.1.1.3. Реакции присоединения фосфина к винилимидазолам

Известно из диссертации Konstantin W. Kottsieper ^[830], что первичные и вторичные фосфины способны присоединяться в сильнонуклеофильных условиях (*t*-BuOK/DMSO) к такой электронно-насыщенной С=С связи как у имидазола в 1 положении. Как бы то странно ни выглядело, в нашей лаборатории проверили факт присоединения фосфина (PH₃) к 1-винилимидазолу в суперосновной системе KOH/DMSO. Как и предполагалось ^[831], фосфин неохотно реагирует с 1-винилимидазолом в системе KOH/DMSO при 80°C, давая аддукты анти-Марковниковского строения: смесь первичного, вторичного и третичного фосфинов, откуда был выделен вторичный фосфин в виде оксида (15%).

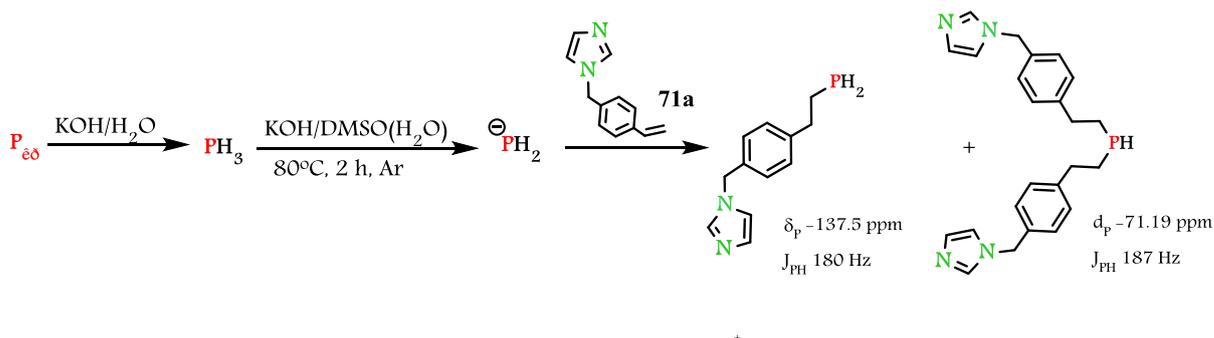
Схема 138.



В тоже время нами было установлено, что фосфин (PH₃) реагирует с 1-винилимидазолом даже в суперосновной системе *t*-BuOK/DMSO при 70°C чрезвычайно плохо. Преимущественно происходит отщепление винильной группы с образованием имидазола. В следовых количествах образуется Марковниковский аддукт – третичный фосфин.

Однако, далее мы нашли, что фосфин (PH₃) реагирует с имидазолами **71a** у которого винильная группа непосредственно не связана с имидазольным ядром, при нагревании (80°C, 2 ч, аргон) в суспензии KOH/DMSO, образуя соответствующие первичный и вторичный фосфины с суммарным выходом 10% при их соотношении 1 : 2. В данных условиях реакция протекает не эффективно и не селективно, вероятно, с участием фосфид-анионов, генерируемых из фосфина под действием сверхоснования (схема 139).

Схема 139.



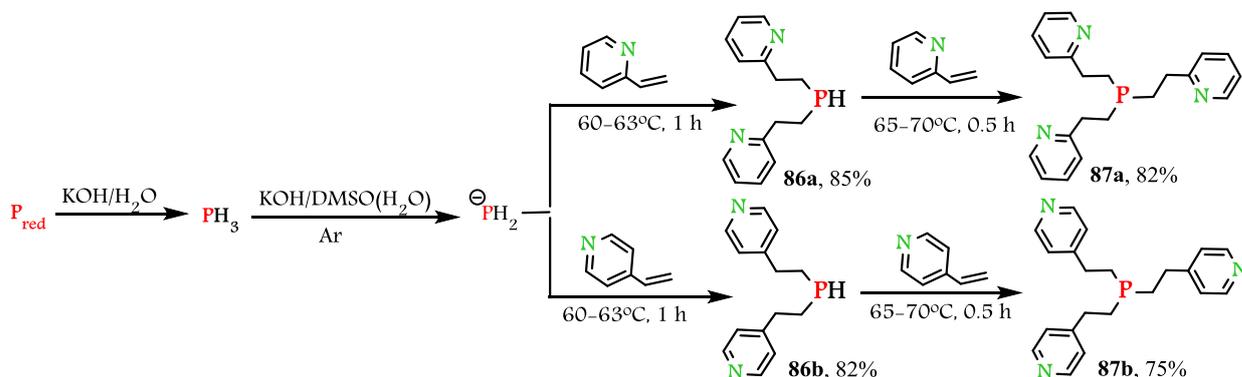
Повысить селективность и эффективность данной реакции за счет изменения ее условий: температуры нагрева (60–100°C), соотношения реагентов, природы основания и растворителя, используя сверхосновные системы NaOH/DMSO, CsF/NaOH/DMSO, KOH/HMPA, не привело к желаемому результату. В то же время полученный результат расширяет фундаментальные данные о возможности фосфинирования в присутствии сверхсильных оснований функциональных стиролов фосфином, генерируемым из красного фосфора.

2.1.1.4. Реакции присоединения фосфина к винилпиридинам

Известно, что нуклеофильное присоединение фосфина к 2- и 4-винилпиридинам протекает при нагревании (40–50°C) с образованием вторичных и третичных фосфинов с выходом 65–68%.^[4, 666, 832]

Повысить селективность и эффективность этого процесса удалось за счет изменения параметров его проведения (температуры нагрева, скорости введения электрофила и сокращение времени реакции). Найдены условия селективного получения вторичных **86a,b** и третичных фосфинов **87a,b** с высоким выходом (схема 140).

Схема 140.



Третичные фосфины **87** использованы как строительные блоки для получения их халькогенидов и солей (рисунок 17), исследована их биологическая активность.

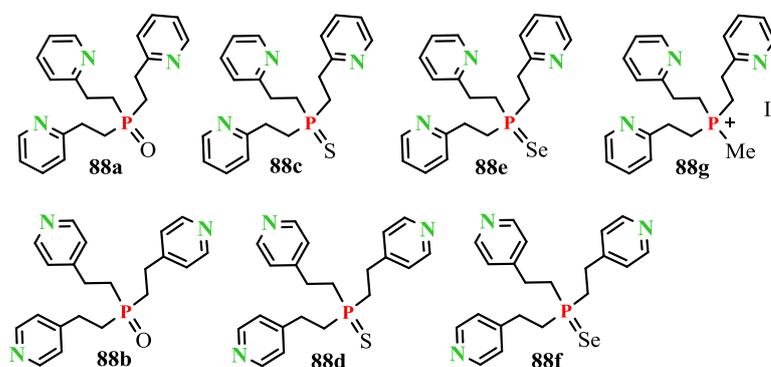


Рисунок 17. Трис(пиридил)фосфинхалькогениды и соль

Исследованные соединения **88** проявляют антимикробную активность. Максимальной активностью обладает соль **88g**, которая особенно активна против грам-отрицательных микроорганизмов (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*), в то же время она практически неактивна против споровых микроорганизмов *Bacillus subtilis*. Соединения **88a** и **88e**, содержащие кислород и селен, проявляют практически одинаковую активность относительно всех исследованных бактерий. Соединение **88c**, содержащее серу было наименее активно, однако способно подавлять рост споровых микроорганизмов.

Соединения **88b,d,f** проявили низкую и очень низкую антибактериальную активность по отношению ко всем тестовым микроорганизмам.

2.1.1.5. Реакции присоединения фосфина к фуллерену C₆₀

Модификация фуллеренов путем введения в их углеродный каркас элементов или функциональных групп с целью получения новых соединений с прогнозируемыми полезными свойствами является актуальной задачей.^[833-836] Особый интерес привлекают сейчас фуллерены, имеющие фосфиновые, фосфиноксидные и фосфоновые группы.^[837-846] Среди этих соединений уже найдены эффективные прекурсоры лекарственных средств для лечения злокачественных опухолей, ВИЧ-инфекции, остеопороза.^[833, 837-842] Кроме того, фосфорсодержащие фуллерены могут быть использованы при создании материалов для органической электроники,^[843-845] а также в качестве лигандов металлокомплексов разного назначения. В то же время известные методы синтеза фосфорсодержащих фуллеренов, как правило, многостадийны и неэффективны. Поэтому разработка новых удобных подходов для получения таких функциональных фуллеренов является актуальной задачей.

В настоящей работе мы впервые сообщаем о синтезе новых фосфорсодержащих олигофуллеренов на основе C₆₀ и красного фосфора.^[847] Последний был использован нами для генерирования из него под действием водного КОН фосфино-водородной смеси.^[801]

Мы нашли, что в условиях радикального инициирования (25 мас.% динитрила азобисизомасляной кислоты, ДАК, 65–70°C, 6–11 ч, ксилолы) C₆₀ реагирует с фосфином, образуя функциональные фосфорсодержащие олигофуллерены **89a** и **89b**, представляющие собой порошки коричневого цвета, плохо растворимые в DMSO и CS₂ и не растворимые в большинстве других органических растворителей (эфир, спирт, ацетон, CHCl₃, CH₂Cl₂), а также в воде.⁴² Согласно данным спектроскопии ЯМР (¹H, ³¹P), ИК и рентгеноспектрального энергодисперсионного микроанализа (РСЭДМА), синтезированные олигофуллерены **89a,b** содержат функциональные группы фосфиновых и фосфоновых кислот, соотношение которых зависит в первую очередь от времени реакции и составляет ~ 7 : 1 (для олигофуллерена **89a** время пропускания фосфина – 6 ч) и 1.5 : 1 (для олигофуллерена **89b** время реакции – 11 ч). Следует отметить, что на первой стадии фосфорилирования фуллерена C₆₀ фосфином образуются олигоаддукты типа (H₂P)_mC₆₀H_m (**R**), т. е. содержащие функции первичных фосфинов, которые при обработке на свету легко окисляются кислородом воздуха до фосфиновых и фосфоновых кислот вследствие фоточувствительности фуллеренового каркаса.⁴³

⁴² Под действием видимого (> 2 эВ), ультрафиолетового и более коротковолнового излучения фуллерены полимеризуются и в таком виде не растворяются органическими растворителями. Также могут окисляться синглетным кислородом давая оксиды фуллерена в качестве примесей.

⁴³ Третичные фосфины быстро окисляются до фосфиноксидов в присутствии C₆₀ ^[848-849] особенно под действием дневного света, из-за того что C₆₀ легко возбуждается квантами света и превращает триплетный молекулярный кислород в синглетный, который является чрезвычайно сильным окислителем. Также при стоянии на воздухе фуллерен способен адсорбировать

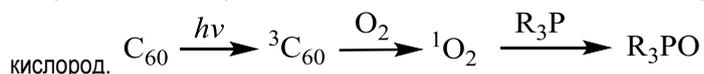
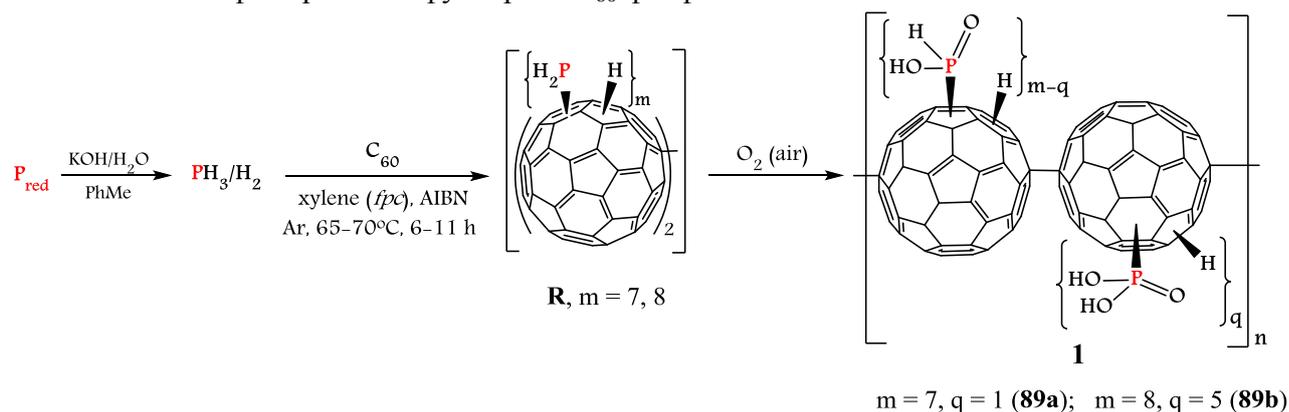


Схема 141. Фосфинирование фуллера C₆₀ фосфином.

В спектре ЯМР ^{31}P (DMSO- d_6) олигофуллера **89a** (рис. 18a) присутствуют сигнал при 1.93 м.д. (д., $J_{\text{PH}} = 640$ Гц), который соответствует функциональной группе HOP(=O)H и характерен для фосфиновой кислоты, и один синглет при -0.57 м.д. (соответствует фрагменту фосфоновой кислоты $(\text{HO})_2\text{P(=O)}$).^[846] Отношение этих сигналов $\sim 7 : 1$. Спектр ЯМР ^1H содержит синглет при 8.99 м.д. (P-ОН-группы), дублет при 6.67 м.д. ($J_{\text{PH}} = 642$ Гц, P-H), три синглета одинаковой интенсивности при 6.94, 7.07 и 7.20 м.д. и два сигнала слабой интенсивности при 6.99 и 7.31 м.д. для пяти разных атомов водорода, непосредственно связанных с фуллереновым каркасом (C_{60}H), что свидетельствует о присоединении нескольких молекул фосфина к одной молекуле фуллера. Спектр ^{13}C из-за низкой растворимости продукта не удалось снять. В ИК-спектре полученного олигофуллера **89a** ($m = 7$, рис. 19) имеются полосы поглощения в области 527, 577, 1182 и 1427 нм, характерные для фуллеренового ядра, и полосы, характерные для фосфиновых кислот 939 ($\nu\text{P-C}$), 1006, 1050, ($\nu\text{P-ON}$, PO_2^{s}), 1163, 1172 ($\nu\text{P=O}$, PO_2^{as}), 1632 (νOH^{C}), 2350 (νPH), 2414 (νOH^{B}), 2677 (νOH^{A}), свидетельствующие о присутствии кислотных групп фосфора. По данным элементного анализа и РСЭДМА полученный фосфорсодержащий фуллерен **89a** содержит воду и соответствует следующей структуре: $\text{H}[\text{H}_3\text{C}_{60}(\text{PO}_2\text{H}_2)_3]_2(\text{PO}_3\text{H}_2) \cdot 2\text{OH}_2\text{O}$. Его выход составляет 32%.

При более длительной (11 ч) реакции C_{60} с фосфином (65–70°C, 1,4-ксилол, 25 мас.% ДАК) был получен олигофуллерен **89b**, содержащий фосфиновые и фосфоновые группы в отношении 1 : 1.5 (данные спектроскопии ЯМР ^{31}P). Так, в спектре ЯМР ^{31}P (ДМСО- d_6) олигофуллера **89b** (рис. 8б) наблюдается сигнал при 1.87 м.д. (д., $J_{\text{PH}} = 637$ Гц) и синглет при -0.36 м.д., в отношении $\sim 1 : 1.5$, что соответствует кислотным группам фосфиновой и фосфоновой кислот. В спектре ЯМР ^1H присутствуют один дублет протона при атоме фосфора (6.69 м.д., $J_{\text{PH}} = 635$ Гц), мультиплет сигналов протонов, непосредственно связанных с фуллереновым каркасом в области 7.04–7.10 м.д., и два сигнала протонов гидроксильных групп

при 8.30 и 8.99 м.д. Данные РСЭДМА и элементного анализа соединения **89b** соответствует олигоаддукту ($m = 8$), в котором фосфоновых групп в 1.5 раза больше, чем фосфиновых (выход 18%) и который соответствует формуле $[\text{H}_3\text{C}_{60}]_2(\text{PO}_2\text{H}_2)_3(\text{PO}_3\text{H}_2)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

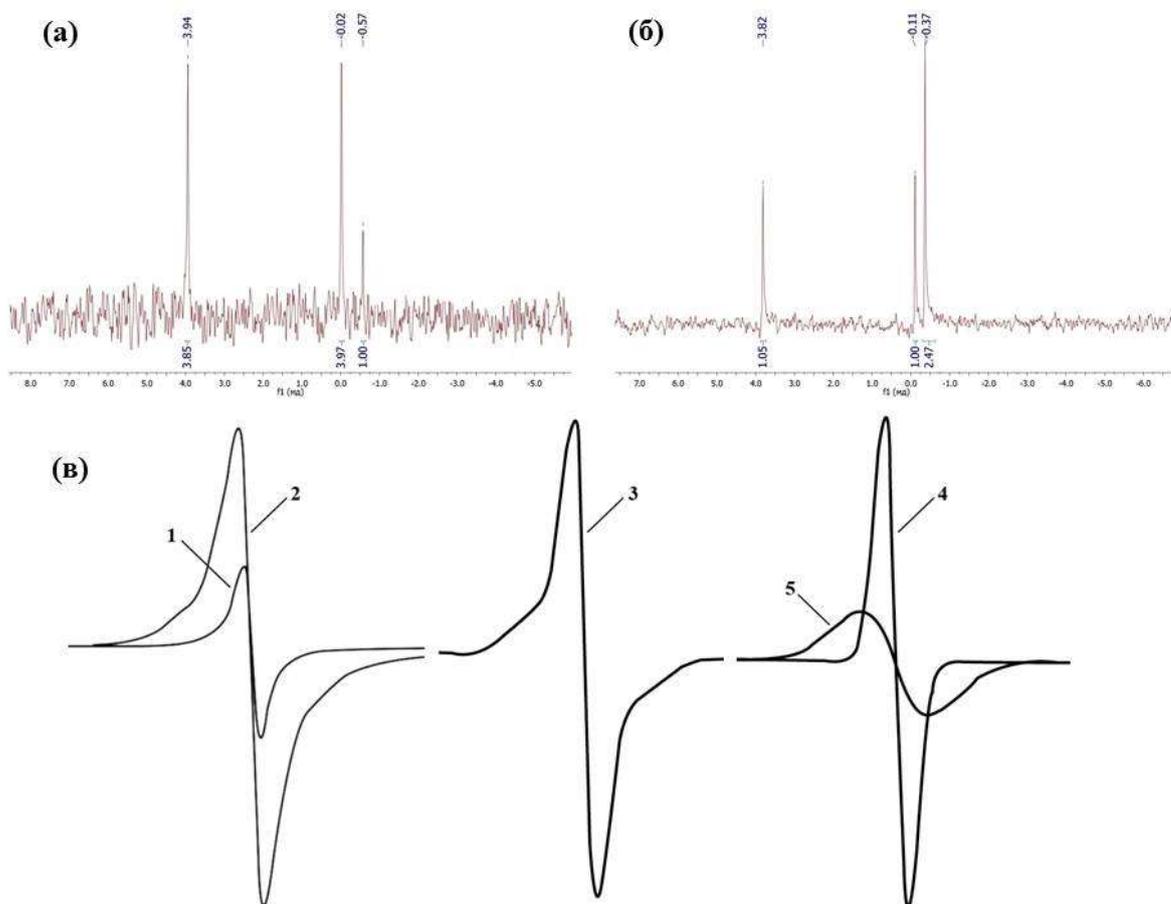


Рисунок 18. Спектр ЯМР $^{31}\text{P}^{[850-851]}$ (DMSO-d_6) олигофуллерена **1a** – (а), спектр ЯМР $^{31}\text{P}(\text{H})$ (DMSO-d_6) олигофуллерена **1b** – (б). (в) – экспериментальные спектры ЭПР, записанные при уровнях мощности СВЧ 35 дБ (1) и 5 дБ (2), симуляция спектра, записанного при 5 дБ (3), включает два сигнала 4 и 5.

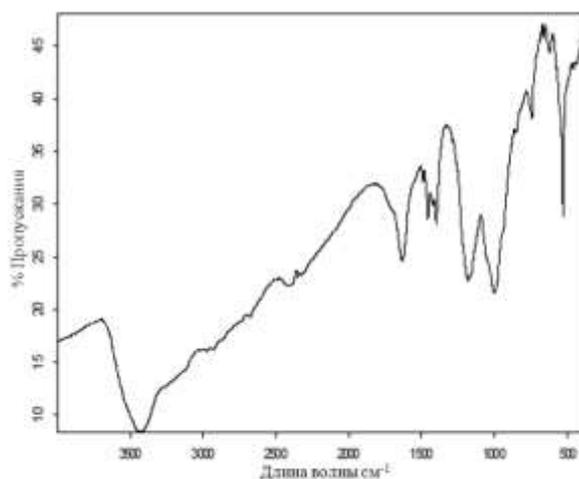


Рисунок 19. ИК (KBr)-спектр олигофуллерена **89a**.

Олигомер **89a** в виде твердого порошка также дает узкую ($\Delta H = 1.37$ Гс, $N = 3.8 \times 10^{18}$ сп/г) с $g = 2.0031$ несколько асимметричную линию ($A/B = 0.9$) (рис. 18в). При насыщении этот сигнал уширяется до 2.00 Гс и проявляется более широкий сигнал ($\Delta H = 5.6$ Гс и $g = 2.0032$). Первый может быть отнесен к катион-радикалу фуллерена, второй симметричный сигнал – к анион-радикалу олигомера. Расщепления на атоме фосфора не наблюдается. Исходный фуллерен в спектре ЭПР дает один узкий ($\Delta H = 0.91$ Гс, $N = 1.1 \times 10^{18}$ сп/г) с $g = 2.0030$ дайсоновой формы синглет ($A/B=1.2$). Такие сигналы в фуллерене обусловлены радикалами, образующимися при его окислении кислородом воздуха.

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

Известно, что под действием видимого (> 2 эВ), ультрафиолетового и более коротковолнового излучения фуллерены полимеризуются и в таком виде не растворяются органическими растворителями. Также могут окисляться синглетным кислородом давая оксиды фуллерена в качестве примесей, которые однако можно восстановить третичными фосфинами.^[852] Также при стоянии на воздухе фуллерен способен адсорбировать кислород. Под действием света может происходить одноэлектронный перенос (SET) с молекулы донора на молекулу C_{60} благодаря чему могут происходить реакции присоединения различных соединений, например.^[853-860]

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

2.1.2. Реакции присоединения первичных фосфинов к дивинилсульфиду

Первичные фосфины^[861] являются весьма разносторонними прекурсорами в синтезе функционализированных соединений фосфора благодаря высокой реакционной способности и позволяют получать ряд молекул, которые в противном случае недоступны или труднодоступны другими способами. Первичные фосфины использовались в качестве исходных материалов в областях асимметричного катализа,^[862] исследования углеводов, макроциклического синтеза, лекарственной химии и полимеров. Несмотря на их разнообразные применения, по-прежнему существует лишь ограниченное количество сообщений об их синтетической функциональности (реакции по Р-Н связи), отчасти из-за определенных устоявшихся представлений об их предполагаемых высоких чувствительности к окислению и токсичности, что придает им отрицательную репутацию, которой трудно управлять. Однако, высокая пирофорность характерна только для первичных фосфинов, которые имеют низкую молекулярную массу и не имеют пространственного (стерического) окружения.^[863] Этот фактор, помимо других общих характеристик летучести, токсичности и неприятного запаха, по-видимому, является причиной того, что первичные фосфины более не используются в процессе синтеза фосфорорганических соединений. Хотя за последнее время появилось несколько обзоров^[864-866] по стабильным к окислению на воздухе первичным фосфинам и их металлокомплексам. Однако, ряд используемых в тонкой химии первичных и вторичных фосфинов в основном ограничен распространенными фенил- и дифенил-фосфинами, что обусловлено хорошо задекларированными, детально разработанными способами их синтеза.^[867-869]

Первичные фосфиноксиды, $RP(O)H_2$, стабильны только при нормальных условиях, если группа R стабилизирует молекулу ее стерическим объемом, например 2,4,6-три(трет-бутил)фенилфосфин. Даже в мягких условиях, $RP(O)H_2$ диспропорционируют до RPH_2 и $RP(O)(OH)_2$. Первичные фосфинсульфиды также нестабильны и имеют тенденцию образовывать циклические полифосфины при повышенной температуре с выделением H_2S . Однако первичные фосфинхалькогениды имеющие достаточное стерическое окружение вполне стабильны.^[870-871]

Циклоприсоединение первичных фосфинов к дивинилсульфиду

Фосфорсеросодержащие гетероциклы, в первую очередь, 1,2-тиафосфоланы^[872-878] и 1,2-тиафосфинаны,^[872-878] изучаются как эффективные антиокислительные присадки к техническим маслам и полимерам,^[879-881] перспективные экстрагенты редкоземельных и трансурановых элементов,^[882] полидентные лиганды для дизайна металлокомплексов,^[872, 883-885] строительные блоки в органическом синтезе.^[886-889]

В то же время данные о химии 1,4-тиафосфианов и их производных немногочисленны.^[890] Известны 4-фенил-1,4-тиафосфинан (**90a**) и его фосфинселенид (**90b**),^[891] 2,6-диметил-4-фенил-1,4-тиафосфинан (**90c**) и его оксид (**90d**),^[892] а также бромиды 1,4-тиафосфоринаниума (**90e-f**).^[893-895] Последние были успешно использованы в качестве катализаторов межфазного переноса для реакций Финкельштейна и Кольбе.^[894]

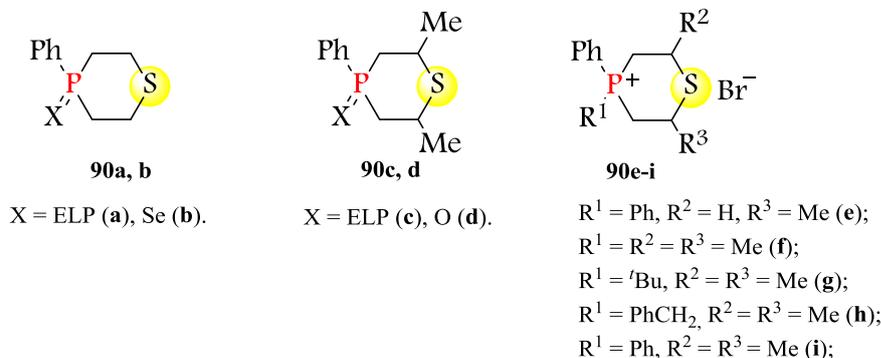
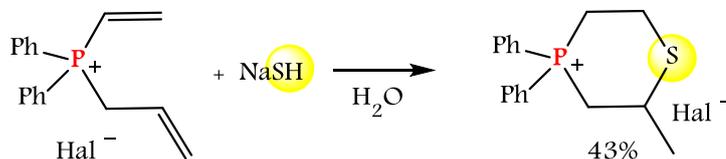


Рисунок 20. Известные 1,4-тиафосфинаны

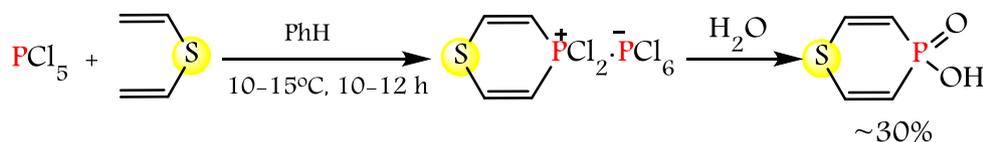
Получают соли (**90e-i**) взаимодействием бромидов бис(алкенил)фосфония с гидросульфидом натрия.^[893, 895] Катодным восстановлением бромида (**90i**) был синтезирован соответствующий 1,4-тиафосфинан (**90c**) с выходом 56%.^[892]

Схема 142.



Известно лишь пару примеров, где фосфорилирование дивинилсульфида (ДВС) привело к циклическим продуктам. Так при взаимодействии PCl_5 с ДВС.^[896]

Схема 143.

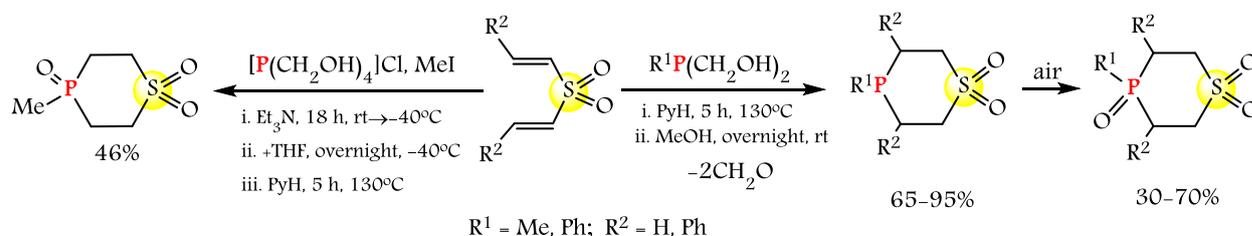


Предложенный ранее метод синтеза 4-фенил-1,4-тиафосфинана из ДВС и фенилфосфина оказался неэффективным.^[891] Реакцию проводили при УФ-облучении эквимольных количеств исходных реагентов в эфире (30°C, 10 ч). Выход тиафосфинана **90a** составил всего 5.7%. В этих условиях наблюдалось также образование нерастворимого в эфире продукта, о строении, составе и выходе которого в работе не сообщается.^[891] Тиафосфинан **90a**

практически количественно окисляется элементарным селеном (50°C, бензол) с образованием соответствующего фосфинселенида **90b**.^[891] По данным конформационного анализа^[897-899] оба эти гетероцикла существуют преимущественно в конформации кресла.

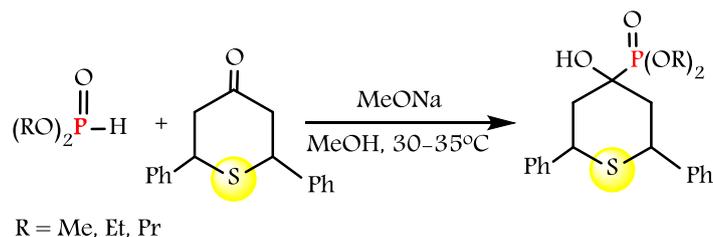
Уже 1976 г Nagaо и Sakurai использовали «скрытый» метил(или фенил)фосфин, а именно ди(гидроксиметил)метил(или фенил)фосфин, чтобы получить соответствующий фосфоринаноксид. Так его реакция с дивинилсульфоном, где при нагревании в пиридине происходит отщепление 2-ух молекул формальдегида, и были получены 1,4-тиафосфоринан-1,1-диоксиды. Когда R² = Ph, то фосфоринаны устойчивы к окислению на воздухе, а когда R² = H, то легко окисляются, давая соответствующие фосфоринаноксиды.^[900-901] А в 2015 г Holmes и др. использовали их для получения золотых комплексов, показывающие антибактериальную активность на клеточной линии гепатоцитов человека (HepG2).^[902]

Схема 144.



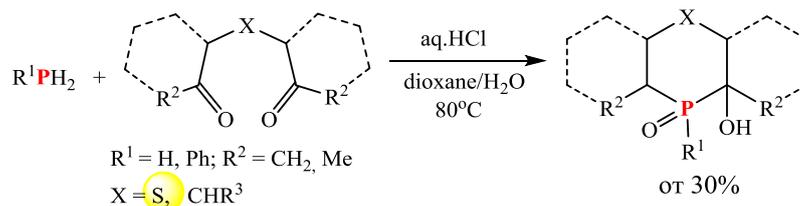
Некоторые фосфортиопираны исследовались^[903] на радиомодифицирующее действие при облучении мышей и крыс (доза облучения 8 и 8,5 Гр).

Схема 145.



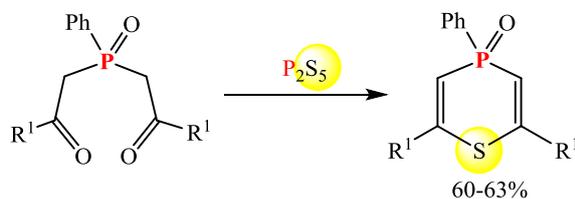
Костин и др. 1,4-тиафосфоринаны получали из 1,5-дикетосульфидов и PH₃ или PhPH₂ в водно-диоксановой среде в присутствии избытка HCl.^[904-906]

Схема 146.



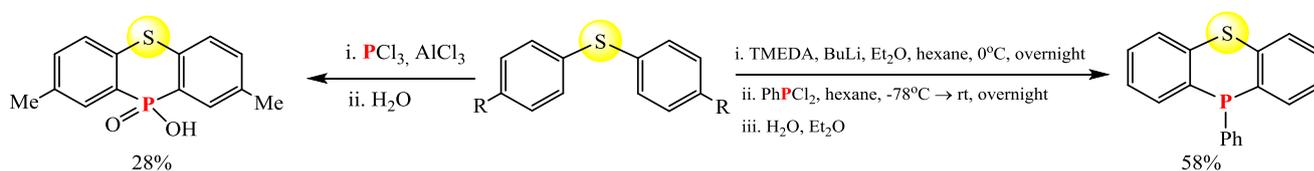
Диацилфосфиноксиды при взаимодействии с пентасульфидом фосфора способны циклизоваться, давая 1,4-тиафосфинноксиды с 60–63% выходом.^[890]

Схема 147.



Некоторые способы получения тиафосфоринанов сложны и многостадийны в исполнении,^[907-912] требующие использования хлоридов фосфора и металлоорганических соединений.

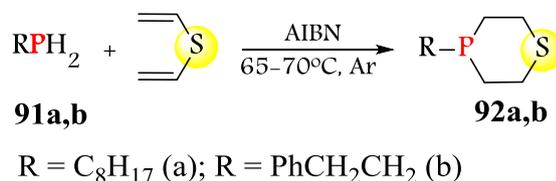
Схема 148.



Цель настоящего исследования – разработать условия препаративного метода синтеза 4-органил-1,4-тиафосфинанов и их производных на основе реакции первичных фосфинов с дивинилсульфидом. Реакцию изучали на примере доступных октил- и 2-фенилэтилфосфинов (**91a,b**), легко получаемых из красного фосфора и октилбромида или стирола в сверхосновных средах.^[4. 913-914]

Эксперименты показали, что первичные фосфины **91a,b** реагируют с дивинилсульфидом в присутствии каталитических количеств ДАК при нагревании (65–70°C, 30–40 ч, мольное соотношение реагентов 1:1, аргон), образуя хемо- и региоселективно 4-органил-1,4-тиафосфинаны **92a,b** с выходом 51 и 89%, соответственно (схема 149).^[915]

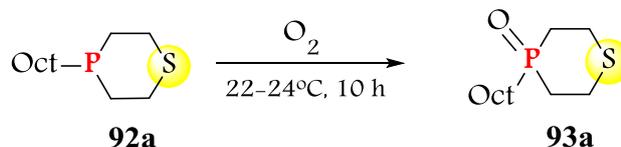
Схема 149.



Сравнительно невысокий выход тиафосфинана **92a** объясняется его легким окислением кислородом воздуха до соответствующего фосфиноксида **93a**. Ингибировать этот процесс полностью не удалось, несмотря на то, что все стадии эксперимента проводили в атмосфере аргона. При выдерживании тиафосфинана **92a** на воздухе в ампуле ЯМР (CDCl₃, комнатная

температура, 10 ч) этот гетероцикл количественно превращается в фосфиноксид **93a** (схема 150).

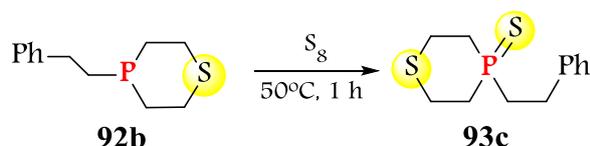
Схема 150.



В то же время тиафосфинан **92b** в аналогичных условиях (CDCl_3 , комнатная температура, 11 ч) окисляется на воздухе до 4-(2-фенилэтил)-1,4-тиафосфинаноксида (**93b**) только на 55% (данные ЯМР ^1H и ^{31}P). Последний был синтезирован практически с количественным выходом при длительном (35 ч, $22-24^\circ\text{C}$) барботировании кислорода воздуха через раствор тиафосфинана **92b** в хлороформе.

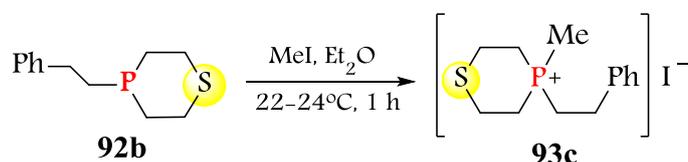
Нагреванием (50°C , 1 ч) тиафосфинана **92b** с элементарной серой в толуоле был синтезирован соответствующий тиафосфинансульфид **93c** практически с количественным выходом (схема 151).

Схема 151.



Тиафосфинан **92b** легко и хемоселективно реагирует с метилиодидом (эфир, $22-24^\circ\text{C}$, 1 ч), образуя иодид 1,4-тиафосфинаниума **93d** (выход 87%) (схема 152). Возможная реакция метилиодида с участием сульфидной серы и образованием иодида 4-(2-фенилэтил)-1-метил-1,4-тиафосфинаниума не наблюдается (данные ЯМР ^{31}P).

Схема 152



Фосфин, генерируемый вместе с водородом из красного фосфора и KOH в водно-толуольной среде ($60-70^\circ\text{C}$),^[801] в условиях изучаемой реакции циклоприсоединения (ДАК, 65°C , 4.5 ч, Ar) не взаимодействует с дивинилсульфидом. В этом случае образуется сшитый полимер, не содержащий фосфора (данные элементного анализа). В то же время при пропускании фосфино-водородной смеси через раствор дивинилсульфида в 1,4-диоксане (ДАК, 65°C , 4.5 ч, Ar) был выделен нерастворимый в органических растворителях и в воде полимер.

содержание в котором фосфора составило ~ 5 мас% (что соответствует составу: 1 молекула фосфина на 7 молекул дивинилсульфида).

Методами квантовой химии была также изучена относительная стабильность и пространственное строение 1,4-тиафосфинанов. Расчеты проводились на примере модельных соединений - 4-метил-1,4-тиафосфинана (**94a**), 4-метил-1,4-тиафосфинаноксида (**94b**) и 4-метил-1,4-тиафосфинансульфида (**94c**), которые являются аналогами синтезированных гетероциклов (**92-93**).

Для расчетов были использованы методы функционала матрицы плотности B3LYP в валентно расщепленном базисе 6-311++G(d,p) с учётом поляризационных и диффузных функций с применением квантовохимического пакета Gaussian 09.

Наиболее предпочтительной формой существования изучаемых молекул **94** является форма *кресла* (рис. 21), что согласуется с известными данными, полученными на примере соединений **90a,b**.^[897-899] Энергетическая предпочтительность этой формы перед формой *ванна* лежит в пределах 3.5÷4.0 ккал/моль. Возможны два варианта существования формы *кресла*: с аксиальной (акс) или экваториальной (экв) ориентацией связи P=X (рис. 21). Наиболее предпочтительным является аксиальное расположение P=X группы.

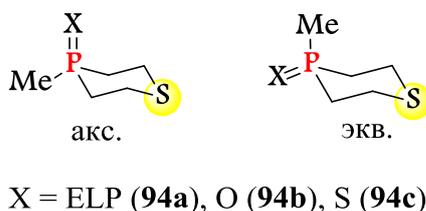


Рисунок 21.

Энергетическая преимущественность аксиальной ориентации изучаемых молекул возрастает в ряду тиафосфинан (**94a**) < тиафосфинаноксид (**94b**) < тиафосфинансульфид (**94c**) и составляет 0.75, 1.10 и 1.46 ккал/моль, соответственно.

Небольшие относительные значения энергии свидетельствуют о приблизительно равновероятной заселенности конформеров с аксиальным и экваториальным расположением P=X группы. В связи с этим можно предположить, что реакционная способность исследуемых соединений будет определяться ориентацией неподеленных электронных пар гетероатомов.

Таким образом, на основе реакции радикального циклоприсоединения первичных алкил- и фенилалкилфосфинов к дивинилсульфиду разработан препаративный метод синтеза 4-органил-1,4-тиафосфинанов - перспективных бидентатных лигандов для дизайна новых металлокомплексов многоцелевого назначения, специальных хелатирующих экстрагентов металлов и реакционноспособных строительных блоков для органического синтеза.

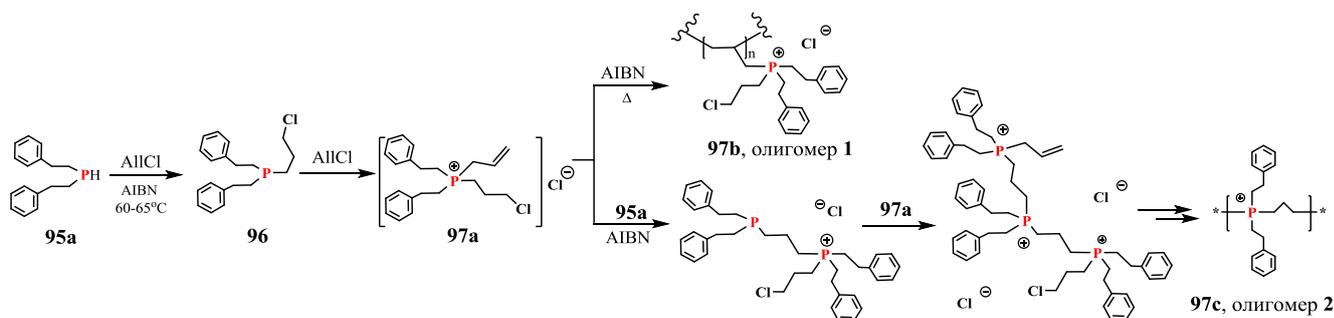
2.1.3. Реакции присоединения вторичных фосфинов и фосфинхалькогенидов

2.1.3.1. Реакции присоединения к алкенам

2.1.3.1.1. Реакции присоединения к аллильным соединениям

При взаимодействии вторичного фосфина **95a** с избытком аллилхлорида в радикальных условиях (ДАК, 60-65°C, 10 ч) без использования растворителя приводит к полимерным солям.

Схема 152.

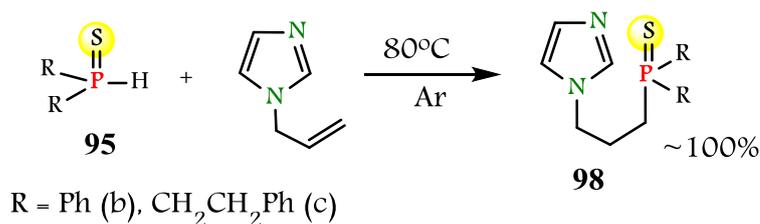


Через 1 ч от начала реакции наблюдали образование мономерной соли **97a** (30.15 м.д.), олигомерной соли **97b** (уш. с., 9.20 м.д.), фосфиноксид (Ph~)P(O)(CH₂)₃Cl (58.5 м.д.) и непрореагировавший (Ph~)₂PH (**95a**). Через 2 ч реакционная смесь уже стала гуще и по данным ЯМР ³¹P начал проявляться 2 олигомер **97c** в области 31.98-34.15 м.д. вместе с предыдущими продуктами. В протонном спектре ¹H наблюдается еще аллильная группа. Через 10 ч сигналы ЯМР ³¹P обоих олигомеров сильно уширились и расплзлись вдоль базовой линии, но винильные группы все еще были видны в ¹H спектре. Очень широкая полоса в ИК спектре начинающаяся от 3172 до 2504 см⁻¹ говорит нам о солеобразовании.

Эту смесь полимерных солей (густая прозрачная жидкость) испытывали в качестве антипрена для ПВХ пластизолой.

В тоже время вторичные фосфинсульфиды **95** способны присоединяться к аллильной группе имидазола без растворителя. Так при эквимольном смешении реагентов и нагревании (80°C) их в течение 8 ч [для Ph₂P(S)H, **95b**] и 48 ч [для (PhCH₂CH₂)₂P(S)H, **95c**] в атмосфере аргона, дает нам соответствующие третичные фосфинсульфиды **95a,b** – перспективные хемилабильные лиганды.

Схема 153.



2.1.3.1.2. Реакции присоединения к винильным соединениям

2.1.3.1.2.1. Реакции присоединения к трис(4-винилбензил)фосфиноксиду

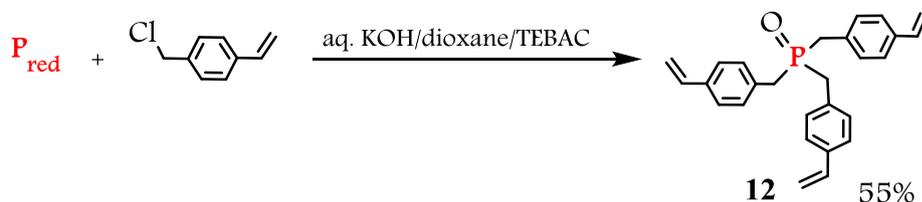
Тетрадентатные триподальные лиганды, содержащие фосфиновые фрагменты, широко используются для дизайна многоцелевых металлокомплексов.^[916-918] Например, комплексы Cr(III),^[916] Fe(II, III),^[916, 919-925] Co(II),^[916, 926] Ni(II),^[927] Mo(III),^[916, 928] Ru(II),^[916-918, 929-931] Rh(II),^[916, 926, 932] Pd(II),^[933-938] W(III),^[917, 928] Os(II),^[916, 930-931] Ir(II),^[916] Pt(II),^[916, 933-935] Hg(II)^[939] и полиядерные комплексы^[940-943] с трис[(2-дифенилфосфано)этил]фосфином (Ph₂PCH₂CH₂)₃P (PP₃), который в настоящее время является одним из наиболее тщательно изученных тетрадентатных триподальных лигандов, выступают в качестве катализаторов для различных органических превращений.^[916, 922, 925, 944-949] Комплексы PP₃ с Ru применяются для приготовления диагностических радиофармацевтических средств визуализации^[950-951] и комплексов этого лиганда с Ag и Au проявляют интенсивную люминесцентную эмиссию при комнатной и низкой температурах.^[952] В последние годы для проектирования используются также смешанные производные халькогена PP₃ (PP₃X_n, X = O, S, Se; n = 1-4) металлоорганических катализаторов^[953-958] и полезных материалов.^[211, 959-960] Таким образом, комплексы родия PP₃X₄ катализируют карбонилирование метанола до уксусной кислоты и ее сложного эфира.^[957] В качестве катализатора связывания C-C использовался легко регенерирующий и устойчивый к воздуху комплекс Pd[Pd(PP₃S₄)(dba)].^[954-957]

Одним из ограничений в контролируемом дизайне таких комплексов является недоступность тетрадентатных триподальных фосфиновых лигандов и их производных, особенно их полифосфинхалькогенидов. Обычные синтезы этих лигандов являются трудоемкими и многоступенчатыми. В известных протоколах используются влажно- и воздухочувствительные галогениды фосфора и металлоорганические соединения, часто сопровождающиеся побочными реакциями.^[918, 961-963] Кроме того, зарегистрированные PP₃ ограничены представителями всего несколькими заместителями (Me, Et, Cy, Ph) при атоме фосфора. Таким образом, разработка новых более простых подходов, не содержащих галогенидов фосфора, к различным тетрафосфинам и тетрафосфинхалькогенидам представляет собой постоянное синтетическое значение.

В качестве перспективного подхода к синтезу новых тетрадентатных триподальных лигандов может быть реакция радикального присоединения вторичных фосфинов и фосфинхалькогенидов к триалкенилфосфинам или их халькогенидам. Мы обратили внимание на легкодоступный трис(4-винилбензил)фосфиноксид (12) как возможное исходное соединение, способное присоединять разнообразные фосфины и фосфинхалькогениды через три

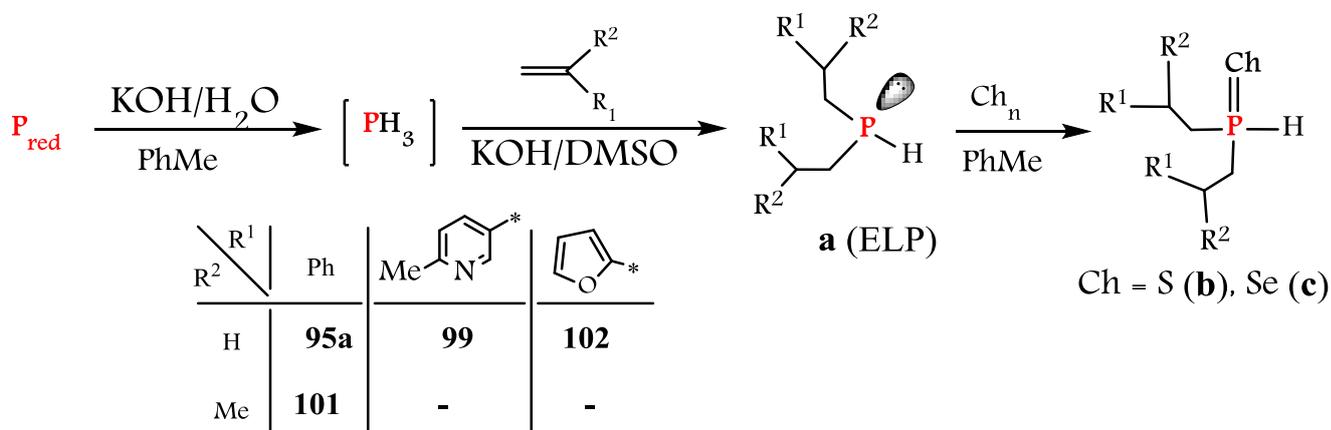
его двойные связи. Фосфиноксид **12** легко синтезируется в одну стадию прямым фосфинилированием коммерчески доступного 4-винилбензилхлорида с красным фосфором (см. раздел 1.1.1.3.2. схема 154).^[264]

Схема 154. Синтез трис(4-винилбензил)фосфиноксида.



В этой работе для присоединения к фосфиноксиду **12** мы использовали доступные вторичные фосфины **97a**, **99a**, **100** и фосфинхалькогениды **97b,c**, **81b**, **84b,c**, **101b,c**, **102** которые легко синтезируются из арил- и гетарилалкенов и красного фосфора в суперосновной системе KOH/DMSO (схема 155).^[672] (см. разделы 2.1.1.1, 2.1.1.2).

Схема 155. Синтез вторичных фосфинов и их халькогенидов.

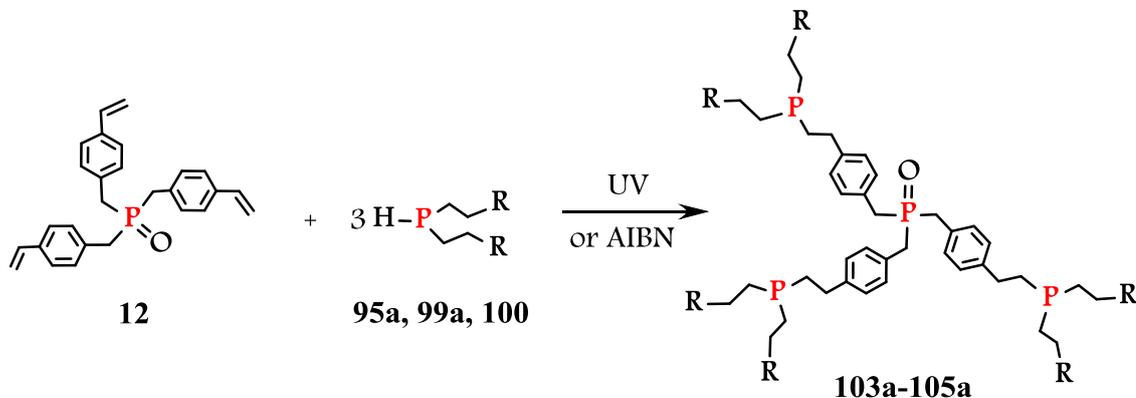


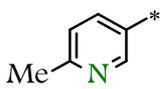
Присутствие трех винильных групп в фосфиноксиде **12** предполагает образование моно- и диаддуктов, а также продуктов полимеризации как исходного соединения **12**, так и промежуточных аддуктов. Поэтому это исследование направлено на поиск подходящих условий для хемоселективного синтеза тетрадентатных триподальных фосфинов и фосфинхалькогенидов.

Как показали наши эксперименты, в свободно-радикальных условиях фосфиноксид **12** присоединяет региоселективно фосфины **95a**, **99a**, **100**, давая анти-Марковниковские аддукты **103–105** с выходами 60–80% (табл. 24). Целевые реакции исчерпывающего присоединения были реализованы с использованием молярного соотношения реагентов 1 : 3, соответственно.

УФ-облучения в бензоле (**метод А**) или ДАК при 65–70°C в 1,4-диоксане (**метод Б**), все эксперименты проводились в аргоне.^[964–965]

Таблица 24. Исчерпывающее фосфинирование трис(4-винилбензил)фосфиноксида вторичными фосфинами



№ оп.	Вторичный фосфин	R	Метод ^а /Время (ч)	Продукт ^б	Выход ^в (%)
1	100	Et	Б/7.5	103а	48 (70)
2	95а	Ph	А/7.5	104а	80 (96) ^г
3	95а	Ph	Б/10	104а	60 (70) ^д
4	99а		А/15	105а	63 (85)

а) Стандартные реакционные условия = 1:3, Ar. Метод А: УФ, 25–30°C (разогрев в результате облучения), бензол. Метод Б: ДАК (1.5–2 мас% от массы реагентов), 65–70°C, 1,4-диоксан.

б) Тетрафосфины **103а**, **105а** были выделены как тетраоксиды **103д**, **105д**, соответствующие фосфины **103**, **105а** были идентифицированы в реакционной смеси с помощью ЯМР ³¹P.

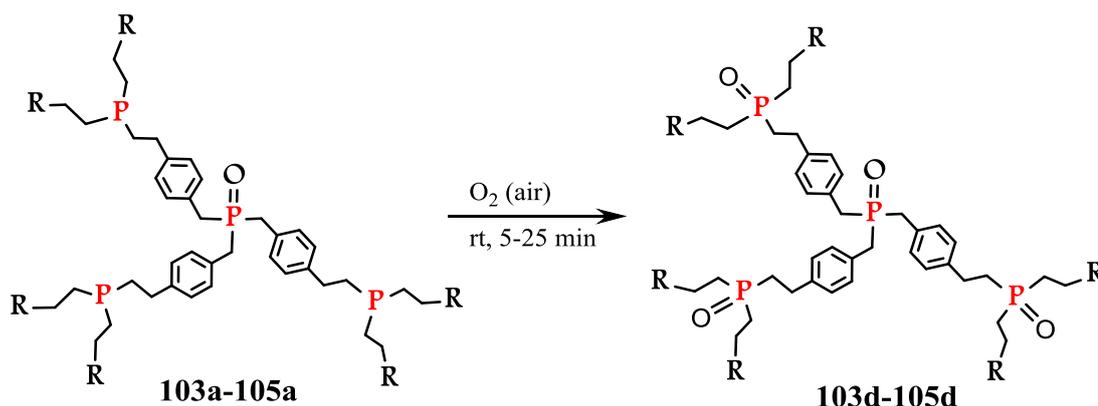
в) Выделенный выход (ЯМР ³¹P выход дан в скобках).

г) Трифосфин **104а** был выделен.

д) Трифосфиноксид **104д** был получен.

Реакцию контролировали с помощью спектроскопии ЯМР ³¹P, чтобы следить за исчезновением сигналов исходных вторичных фосфинов **97а**, **99а**, **100** при -71 ÷ -68 ppm и появлением сигналов формирующихся триаддуктов **103а–105а** при -30 ÷ -23 м.д. При вышеуказанных условиях реакция является высокорегии- и хемоселективной, давая почти исключительно триаддукты анти-Марковниковского строения (¹H, ¹³C, ³¹P ЯМР): моно- и диаддукты заметны в реакционных смесях только в следовых количествах. Как и ожидалось, трифосфины **103а–105а** легко окисляются воздухом во время выделения и характеристики, давая соответствующие тетрафосфинтетраоксиды **103д–105д** (схема 156).

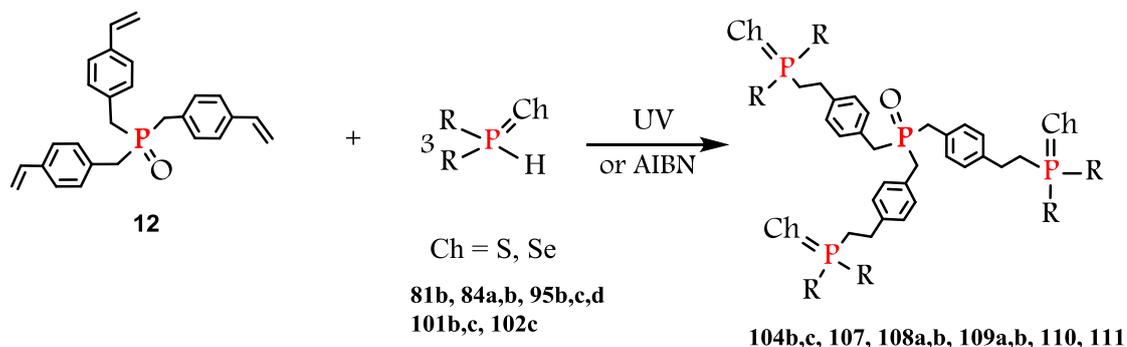
Схема 156. Окисление трифосфинов **103a-105a** кислородом воздуха



Используя фосфин **97a** в качестве примера, мы показали, что при УФ-облучении (бензол, 25–30°C) фосфинирование фосфиноксида **12** происходит более эффективно и селективно, чем в присутствии ДАК (1,4-диоксан, 65–70°C): выход триаддукта **104a** достигает 80% (метод А) против 60% (метод Б). (таблица 24, сравни 2 и 3). В последнем случае образуются заметные количества нерастворимого полимера, вероятно, из-за полимеризации исходного фосфиноксида **12** и/или промежуточных моно- и диаддуктов.

При аналогичном свободнорадикальном иницировании вторичные фосфинсульфиды **81b**, **84a**, **95b,c**, **101b** и фосфинселениды **95c**, **84b**, **101c**, **102c** подвергаются быстрому присоединению к фосфиноксиду **12** (мольное соотношение реагентов 3 : 1 соответственно), давая в случае УФ-облучения (бензол 25–30°C), соответствующие триаддукты анти-Марковниковского строения **104b,c**, **107**, **108a,b**, **109a,b**, **110** и **111**, тетрадентатные триподальные фосфинхалькогениды с высокими выходами (таблица 25).^[964-965]

Таблица 25. Исчерпывающее присоединение вторичных фосфинхалькогенидов $R_2P(Ch)H$ к трис(4-винилбензил)фосфиноксиду



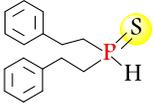
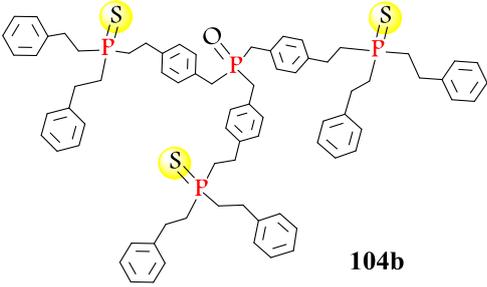
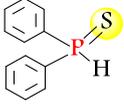
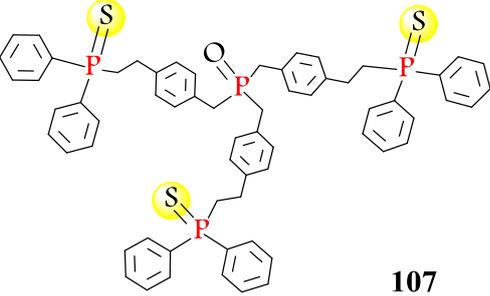
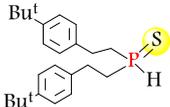
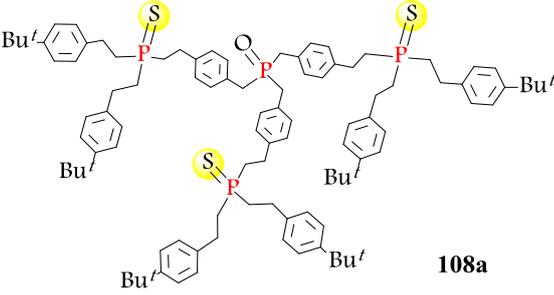
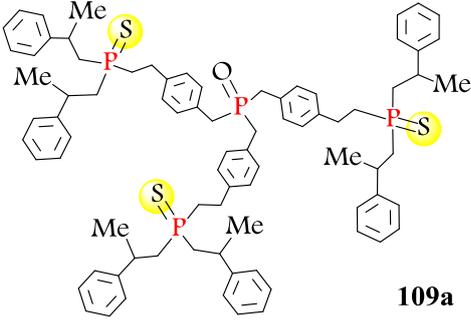
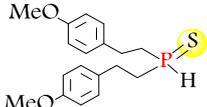
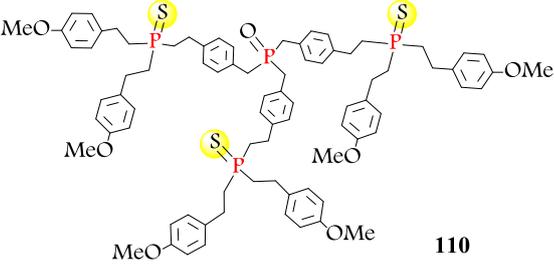
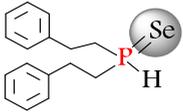
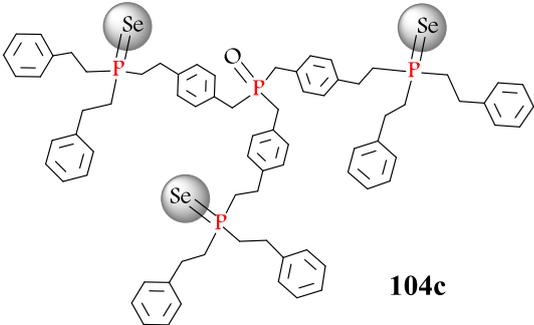
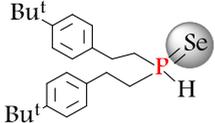
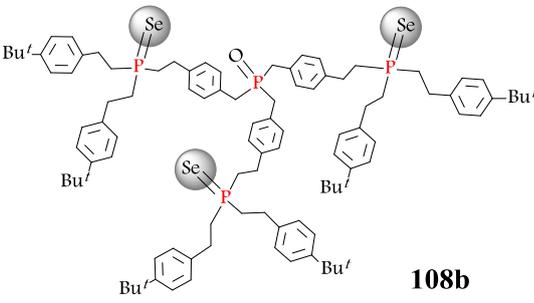
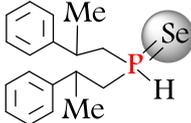
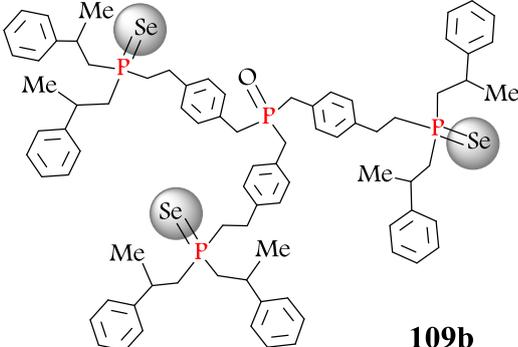
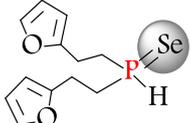
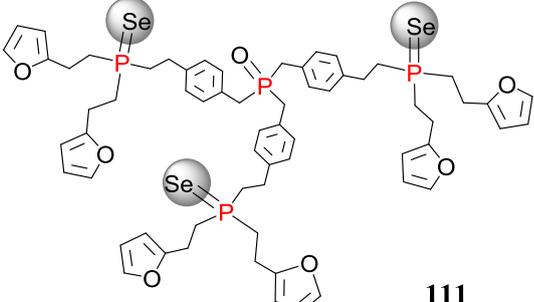
№ опыта	РН-адденд	Метод ^a /время (ч)	Продукт	Выход ^b (%)
1	 95c	A/3.5 B/12	 104b	92 (99) 60 (70)
2	95c	A/1	B	B
3	 95b	A/3	 107	90(98)
4	 84a	A/4	 108a	87 (97)
5	 101b	A/4	 109a	77 (95)
6	 81b	A/8	 110	78 (98)

Таблица 25 (продолжение).

№ опыта	РН-адденд	Метод ^а / время (ч)	Продукт	Выход ^б (%)
7	 95d	A/2	 104c	85 (99)
8	 84b	A/3	 108b	78 (95)
9	 101c	A/3.5	 109b	89 (97)
10	 102c	A/4	 111	85 (95)

а) Стандартные реакционные условия: мольное соотношении **12** / $R_2P(Ch)H$ = 1 : 3. Эксперименты проводились в атмосфере аргона. Метод **А**: УФ, 25-30°C, бензол. Метод **Б**: ДАК (1.5-2 масс% от массы реагентов), 65-70°C, 1,4-диоксан.

б) Выделенный выход (ЯМР ^{31}P выход дан в скобках).

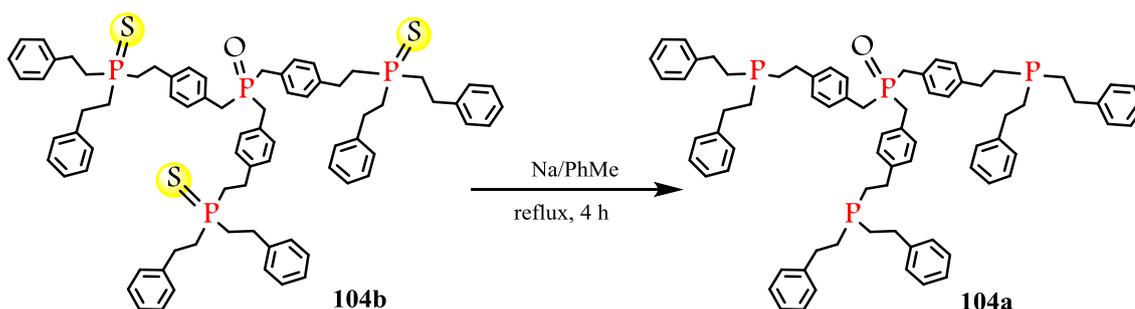
в) эксперимент выполнен в 1,4-диоксане. В этом случае выделен гомополимер как главный продукт.

Как и в случае вторичных фосфинов (табл. 24), инициированная ультрафиолетом реакция фосфиноксида **12** с фосфинхалькогенидами $R_2P(Ch)H$ (метод А) является предпочтительной по сравнению с методом, включающим использование ДАК (метод Б): выход триаддукта **104b** в 1.5 раз выше, а время реакции значительно короче (табл. 24, оп. 1). Примечательно, что характер растворителя существенно влияет на эффективность исследуемой реакции. На примере фосфинсульфида **95c** было продемонстрировано, что УФ-облучение реагентов в 1,4-диоксане (оп. 2, вместо бензола) приводит к получению сшитого полимера почти с количественным выходом. Структура и состав этого полимера были аналогичны структуре гомополимера фосфиноксида **12**, приготовленной и охарактеризованной ранее.^[289] Этот эксперимент показывает важность использования правильного растворителя когда проводишь реакцию при УФ-облучении. Бензол играет здесь роль своеобразного фотофильтра, который отсекает часть волн, снижая активность винильной группы фосфиноксида **12**.

Как видно из таблиц 24 и 25, различные вторичные фосфины и фосфинхалькогениды, содержащие Vi , $Ph(CH_2)_2$, $PhCH(Me)CH_2$, $4-tBuC_6H_4(CH_2)_2$, $4-MeOC_6H_4(CH_2)_2$, $2-Fur(CH_2)_2$ и $6-Me-3-Py(CH_2)_2$ у атома фосфора легко реагируют с фосфиноксидом **12**, что подтверждает общность этого процесса.

На примере триаддукта **104b**, было показано, что трифосфинтрисульфиды могут быть легко восстановлены с помощью металлического натрия (кипящий толуол) до соответствующих трифосфинов (схема 157).

Схема 157. Восстановление трис(4-[2-(дифенилэтилфосфотиоил)этил]бензил)фосфиноксида



Следует отметить, что вторичные фосфиноксиды не реагируют с фосфиноксидом **12** в вышеуказанных свободно-радикальных условиях. Таким образом, ультрафиолетовое облучение (20–35°C, 6 ч, бензол) смеси бис(2-фенэтил)фосфиноксида (**50**) и фосфиноксида **12** дает только полимер фосфиноксида **12** и непрореагировавший исходный вторичный фосфиноксид **50**. Это согласуется с известными данными о низкой реакционной способности вторичных фосфиноксидов в радикально индуцированных реакциях присоединения.^[966–970] Однако

тетрафосфинтетраоксиды **103d–105d** могут быть легко получены окислением соответствующих трифосфинов (схема 156).

Полученные результаты показывают (табл. 24 и 25), что реакционная способность РН-аддендов, используемых в реакции с фосфиноксидом **12**, падает следующим образом: вторичные фосфинселениды > вторичные фосфинсульфиды > вторичные фосфины > вторичные фосфиноксиды, что согласуется с опубликованными данными.^[824, 971–972] Интересно отметить, что провести подобный синтез в нуклеофильных условиях проблематично, ввиду того, что тетрафосфинтетраалькогениды образуют устойчивые комплексы с катионами щелочных металлов, которые вполне растворимы в воде, спирте.

Таким образом, был разработан хемоселективный синтез ультра-разветвленных смешанных фосфинов и фосфинхалькогенидов путем исчерпывающего присоединения свободных радикалов вторичных фосфинов и фосфинхалькогенидов к доступному трис(4-винилбензил)фосфиноксиду, обеспечивая тем самым легкий короткий путь к новому семейству предполагаемых тетрадентатных триподальных лигандов для проектирования многоцелевых металлокомплексов. Важно отметить, что все субстраты, необходимые для представленных синтезов, легко получают непосредственно из элементного фосфора.

2.1.3.1.2.2. Реакции присоединения к тетравиниловому эфиру пентаэритрита (ТВЭПЭ)

В настоящее время быстро развивается химия фосфорорганических соединений, содержащих два или более фосфиновых фрагмента. Дифосфины, такие как DIPAMP, DUPHOS, PROPHOS, Xyliphos, Xantphos, Josiphos, bipher, BINAP, bpe, dppe, dppf – широко используемые лиганды для металлоорганических катализаторов,^[973–975] противораковые лекарственные средства,^[976–977] флуоресцентные датчики для тяжелых металлов.^[978] Трифосфины являются лигандами катализаторов для гомогенной полимеризации олефинов^[979] и гидрогенолиза бензотиофена.^[980] Они также используются в реакции Виттига.^[981] Среди трифосфинов полидентатные фосфиновые рукава^[982–984] применяются для получения радиофармацевтических средств визуализации.^[985–989]

Менее доступными и, следовательно, менее понятными остаются тетрафосфины и особенно соответствующие тетрафосфинхалькогениды, хотя некоторые из них используются в качестве пинцерных лигандов, способных образовывать диметаллоциклические молекулы.^[984, 990–994] Кроме того, такие биядерные металлоорганические комплексы привлекают особое внимание из-за их возможных применений в качестве строительных блоков для новых типов катализаторов и материалов с магнитными, нелинейно оптическими (NLO) или жидкокристаллическими свойствами.^[995] Тетраподальные фосфины, в том числе хиральные,^{[990–}

^{991]} действуют как лиганды в Rh-катализируемом асимметричном гидрировании ариламинов,^[996] высокорегииоселективной изомеризации олефинов,^[997] алкилировании^[998] и аминирования^[999] Mo- или W-катализируемом расщепление N-N-связей органогидразинов,^[994] в реакциях крос-сочетания Хека,^[1000-1004] Негиши,^[1005] Соногаширы^[1006-1008] и Сузуки^[1009-1012] и в других важных синтезах.^[1013-1016] Особенно перспективными являются разветвленные тетрафосфины с более длинными и гибкими спейсерами, содержащими другие гетероатомы между фосфиновыми остатками и объемными гидрофобными заместителями, что делает их более регулируемыми и хемилабильными лигандами в образовании металлокомплексов, а также удобными каркасами для супрамолекулярных наноструктурированных материалов. Как правило, фосфины и фосфинхалькогениды с громоздким органическим окружением являются в настоящее время предметом особого интереса, поскольку они часто резко меняют активность и другие свойства металлоорганических катализаторов.^[1017]

Известные синтезы тетрафосфинов основаны на опасных галогенидах фосфора, щелочных металлах, многостадийных, трудоемких процедурах, где затрачиваются много химикатов и растворителей.^[991, 1018] Таким образом, поиск более простого и атом-экономного («зеленого») маршрута к третичным тетрафосфинам является оправданным.

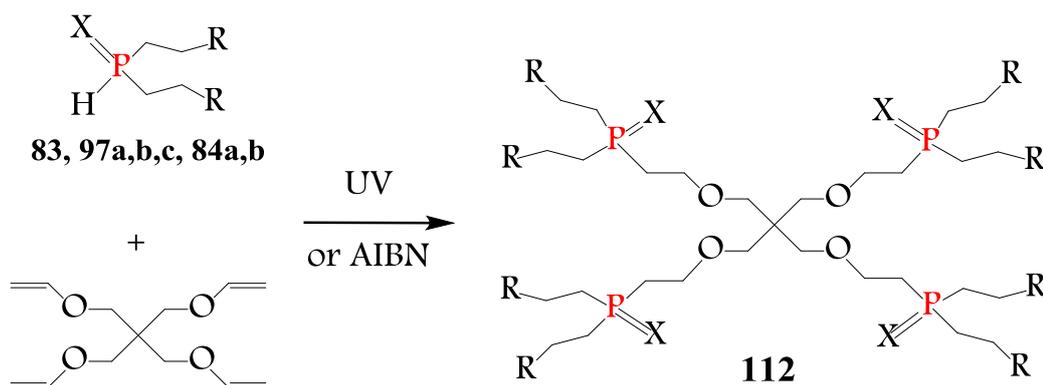
Здесь мы сообщаем об одном простом синтезе новых семейств гиперразветвленных тетрафосфинов и тетрафосфинхалькогенидов путем свободно-радикального присоединения вторичных фосфинов **83**, **95a**, фосфинсульфидов **84a**, **95c** и -селененидов **84b**, **95d** к тетравиниловому эфиру пентаэритрита (ТВЭПЭ). Вторичные фосфины и фосфинхалькогениды относятся к еще редким классам гидридов фосфора, которые объединяют в объемных заместителях как алифатические цепи (CH₂)₂, так и ароматические фрагменты. В последнее время они стали доступны благодаря одно-этапному синтезу из красного фосфора или PH₃ и стиролов (см. разделы 2.1.1).

Выбор тетравинилового эфира пентаэритрита не является случайным. Этот эфир получают промышленно осуществимым прямым винилированием пентаэритрита ацетиленом.^[1019-1020]

Известно, что дивиниловые эфиры гликолей при взаимодействии с PH-аддендами в свободно-радикальных условиях не дают ожидаемых диаддуктов, но подвергаются циклизации и/или теломеризации.^[1021] Следовательно, можно ожидать, что присоединение вторичных фосфинов, фосфинсульфидов и фосфинселенидов к тетравиниловому эфиру пентаэритрита, который объединяет два 1,3-гликолевых дивиниловых эфирных фрагмента, будет осложняться аналогичными циклоприсоединениями, теломеризацией, олигомеризацией и реакциями сшивания.

Между тем, мы нашли условия, при которых вышеуказанные побочные реакции практически не происходят. К нашему удивлению, Р-Н адденды **83**, **95a,c,d**, **84a,b** и ТВЭПЭ (молярное соотношение 4 : 1) легко реагируют под действием УФ-облучения (метод А) или в присутствии ДАК при 65°C (метод Б), образуя тетрааддукты **112** с выходом 72–97% (таблица 26). Они легко очищаются путем пропускания реакционной смеси через тонкий слой оксида алюминия.^[964, 1022]

Таблица 26. Исчерпывающее присоединение гидридов фосфора к ТВЭПЭ



РН-адденд	R	X	Метод ^а / t, ч	Аддукт ^б	Выход ^в %
1	Ph	95a	ELP A / 5 B / 8	8 112a	90 (94) 90 (98)
2	4- <i>t</i> Bu-C ₆ H ₄	83	ELP A / 5 B / 7	9 112b	88 (90) 80 (85)
3	Ph	95c	S A / 3 B / 10	10 112c	97 (99) 97 (99)
4	4- <i>t</i> Bu-C ₆ H ₄	84a	S A / 3	11 112d	75 (96)
5	Ph	95d	Se A / 4 B / 14	12 112e	75 (95) 35 (45)
6	4- <i>t</i> Bu-C ₆ H ₄	84b	Se A / 4	13 112f	72 (82)

а) Стандартные реакционные условия: мольное соотношение РН-адденд : ТВЭПЭ = 4 : 1. Эксперименты проводились в инертной атмосфере (аргон). **Метод А:** УФ, комн.т., 1,4-диоксан. **Метод Б:** ДАК (1.5-2 вес% от массы реагентов), 65°C, 1,4-диоксан; б) Сырой продукт очищали колоночной хроматографией на Al₂O₃ (Et₂O-гексан); в) Выделенный выход (в скобках – ЯМР выход).

Как видно из таблицы 26, присоединение, инициируемое УФ (метод А), является более предпочтительным по сравнению с инициируемым ДАК (метод Б): выходы тетрааддуктов всегда выше, а время реакции короче. Кроме того, в случае метода Б реакция с фосфинселенидом **95d** сопровождается осаждением элементарного селена, что резко снижает выход аддукта **112e** (35%), по-видимому, из-за повышенной температуры (65°C). Обычно, как

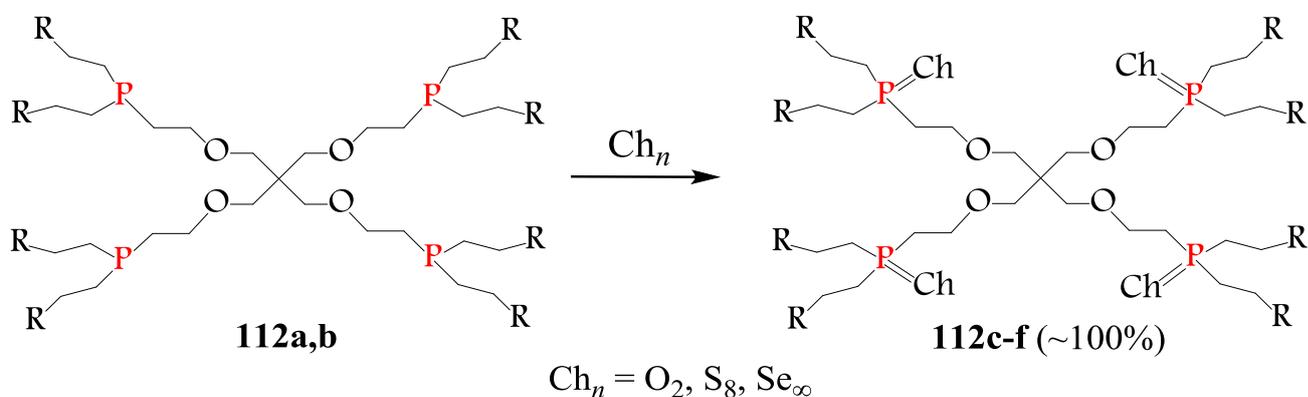
мы здесь наблюдали (табл. 26), для фосфинселенидов выход аддукта примерно на 20% ниже, чем с соответствующими фосфинами и фосфинсульфидами, что очевидно из-за экстрюзии селена.

Поразительно, что в сыром продукте не обнаружены неполные продукты присоединения (моно-, ди- и триаддукты) (данные ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P). Это означает, что неполные аддукты, несмотря на растущую стерическую помеху вблизи оставшихся виниловых групп, почти так же активны в отношении аддендов, как и исходный эфир.

Интересно, что соответствующие вторичные фосфиноксиды практически не образуют аддуктов с тетравиниловым эфиром пентаэритрита в условиях обоих методов (А и Б). Это согласуется с литературными данными о более низкой активности вторичных фосфиноксидов в радикальных условиях.^[824, 966-970]

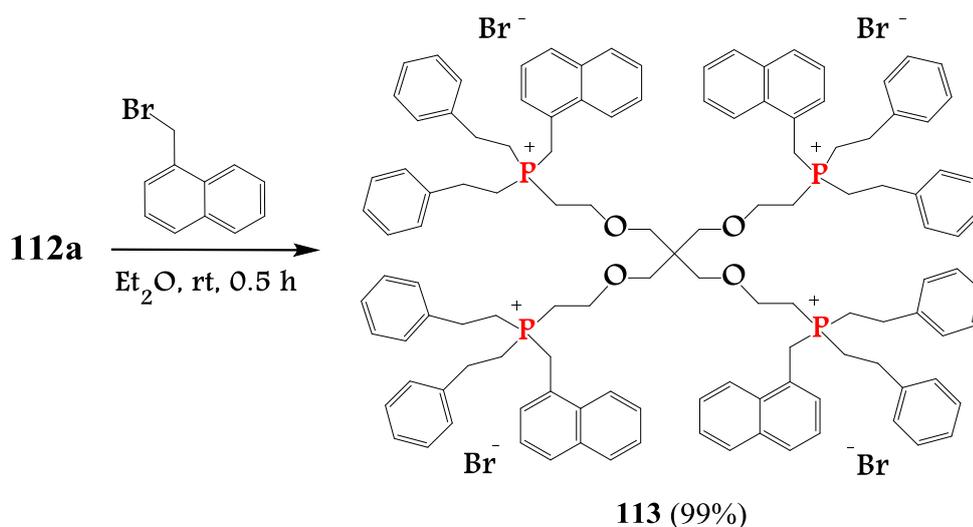
Чтобы проверить реакционную способность фосфиновых центров в гиперразветвленной среде аддуктов, мы попробовали тетрафосфины **112a,b** в типичных фосфиновых реакциях. Было обнаружено, что тетрафосфины **112a,b** плавно окисляются воздухом (комн. т., 40 ч, ацетон) или элементарными серой и селеном (50°C, 1 час, толуол), количественно давая соответствующие тетрафосфинхалькогениды **112c-f** (схема 158).

Схема 158. Окисление тетрафосфинов **112a,b**.



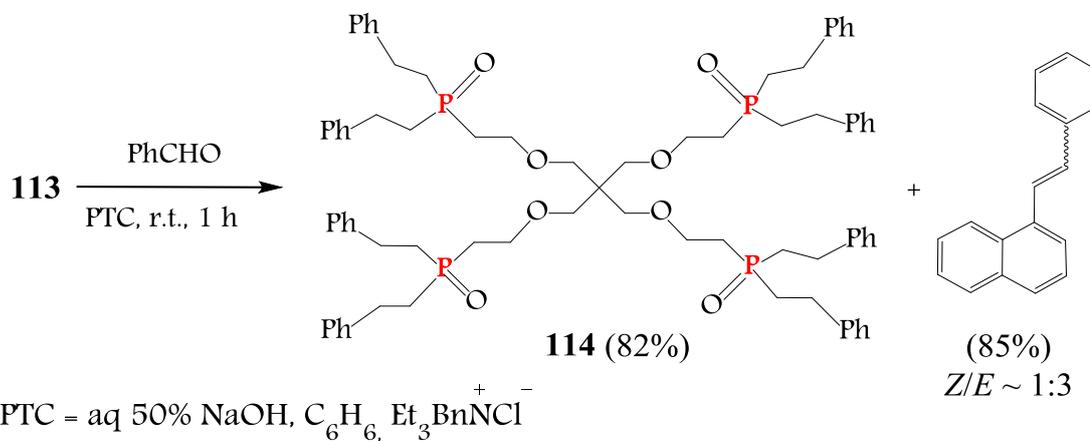
Поразительно, что все четыре фосфиновых центра в тетрафосфине **112a** легко доступны даже для такого громоздкого электрофила, как 1-бромметилнафталин. Соответствующая соль тетрафосфония **113** образуется с количественным выходом в мягких условиях (комн. т., 0.5 ч, Et_2O) (схема 159).

Схема 159. Исчерпывающая реакция тетрафосфина **112a** с 1-бромметилнафталином.



Более того, эта соль способна эффективно участвовать в реакции типа Виттига-Хорнера. Например, когда соль **113** обрабатывают бензальдегидом (водный раствор 50% NaOH, бензол, ТЭБАХ, комн.т., 1 ч), образуются ожидаемый стильбеноид (85%) и тетрафосфинтетраоксид **114** (82%) (схема 160).

Схема 160. Реакция Виттига-Хорнера между солью **15** и бензальдегидом.



В заключение был сделан легкий синтез новых семейств гиперразветвленных тетрафосфинов и тетрафосфинхалькогенидов с использованием свободного радикального присоединения вторичных фосфинов и фосфинхалькогенидов к тетравиниловому эфиру пентаэритрита. Эти специфические тетрафосфины и тетрафосфиновые халькогениды дендример-подобной структуры, синтезируемые таким образом, являются перспективными пинцерными лигандами для новых металлоорганических катализаторов, а также реагентами для органического синтеза и строительными блоками для разработки нового типа супрамолекулярных архитектур со специальными магнитными, нелинейно-оптическими или жидкокристаллическими свойствами.

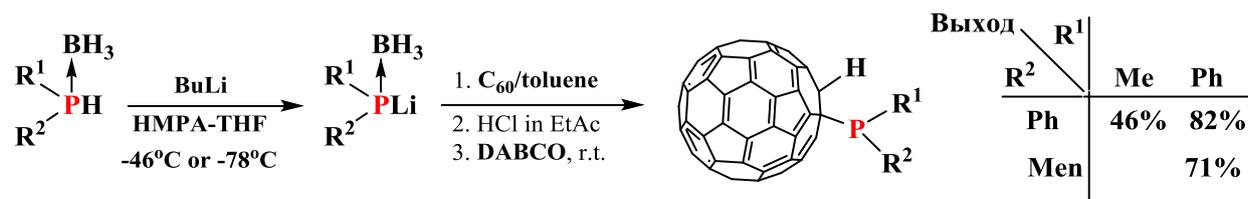
2.1.3.1.3.3. Реакции присоединения вторичных фосфинов к фуллерену C₆₀

За последние десятилетия функционализированные фуллерены стали предметом устойчивого интереса благодаря их многогранному потенциалу для применения в высокотехнологичных материалах,^[837, 844, 1023-1031] и особенно в нанотехнологиях.^[834, 837, 1032-1033] Органические соединения, содержащие фуллереновое ядро обладают множеством ценных свойств, таких как: медицинское (подавляют аллергические воспаления^[1034], антиоксидантной активностью, которая обуславливает нейропротективные свойства^[1035], гепатопротективные свойства и радиопротективные свойства, при лечении болезни Альцгеймера^[1036-1037], ВИЧ^[1038], фибробластов человека^[1039], раковых клеток^[1039], и т. п.).

Поскольку химия фуллерена очень молода, еще мало информации о методах фосфорилирования этой аллотропной модификации углерода. На сегодняшний день большая часть работ по фосфорилированию фуллеренов посвящена веществам, где атом фосфора непосредственно не связан с ядром C₆₀, но разделен неким спейсером. Это либо реакции Дидьса-Альдера, Бингеля, Прато, реакции с электрон-дефицитными ацетиленами в присутствии фосфинов^[1040], с фосфорилированными диазосоединениями^[1041].

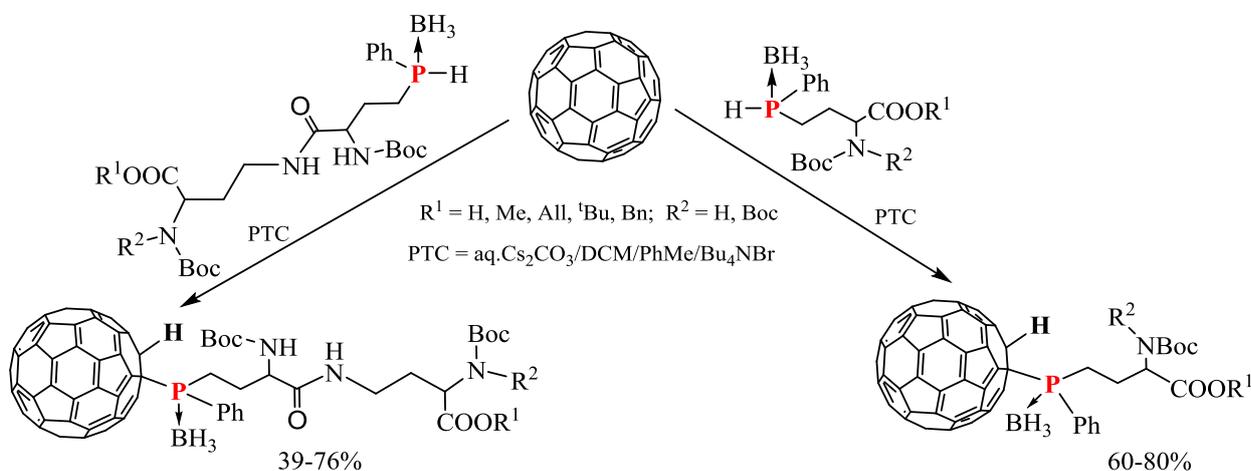
Несмотря на постоянно растущий поток публикаций в этой области,^[835, 1042-1044] статьи посвященные фосфорсодержащим производным фуллеренов (P-C₆₀) занимают скромное место.^[835, 846, 1033, 1045-1056] Среди новаторских синтезов фуллеренов, несущих фосфорсодержащие функциональные группы, – те, что опубликованы О. Г. Синяшиным с соавторами, где они исследовали реакции 1,3-циклоприсоединения с фосфорилированными оксидами и азидами нитрила,^[1057-1061] а также с диазосоединениями^[1062-1065] для модификаций фуллерена, или по реакции Бингеля-Хирша.^[1066-1068] Но работ, где фуллереновое ядро непосредственно напрямую связано с атомом фосфора остаются единичными. Так, в 1994 г Накамура с соавт. сообщил об одном из первых синтезов фуллеренов со связью C-P путем добавления литированного фосфин-борана (Ph₂PLi·BH₃) к C₆₀ с последующей обработкой HCl, а затем DABCO.^[1069-1070]

Схема 161. Фосфинирование фуллерена (синтез Накамуры)



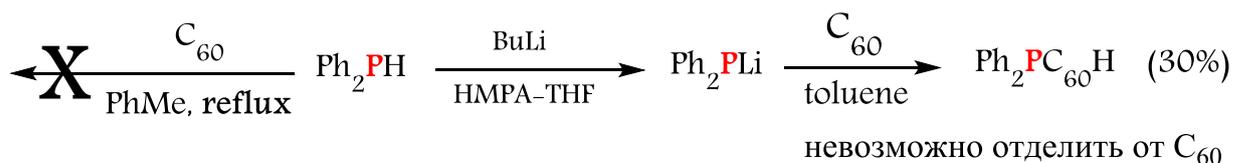
В 2017 г французские ученые присоединили фосфинборан, содержащий пептидный или дипептидный фрагменты к фуллерену C_{60} в условиях МФК (aq. $CS_2CO_3/CH_2Cl_2/PhMe/Bu_4NBr$), и получили соответствующие третичные фосфинбораны с выходами 39–80%.^[1071]

Схема 162.



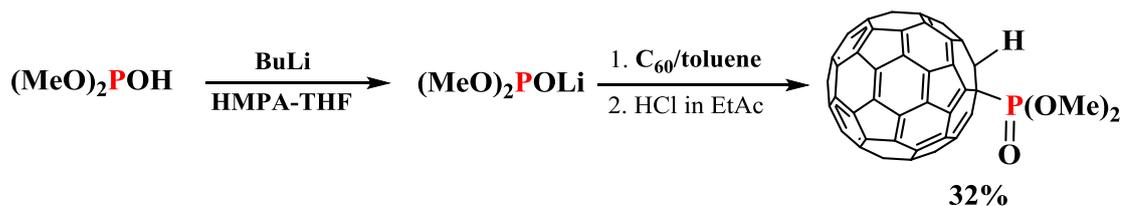
Что касается вторичных фосфинов, насколько нам известно, не было опубликовано однозначных данных, связанных с присоединением к C_{60} . Nakamura также указывал,^[1070] что Ph_2PH не реагирует с C_{60} в кипящем толуоле, и потому они перешли на использование фосфид-анионов, путем литиирования Ph_2PH , но полученный фосфин $Ph_2PC_{60}H$ оказалось невозможно отделить от C_{60} простыми способами, например колоночной хроматографией.

Схема 163. Присоединение дифенилфосфид аниона к фуллерену C_{60}



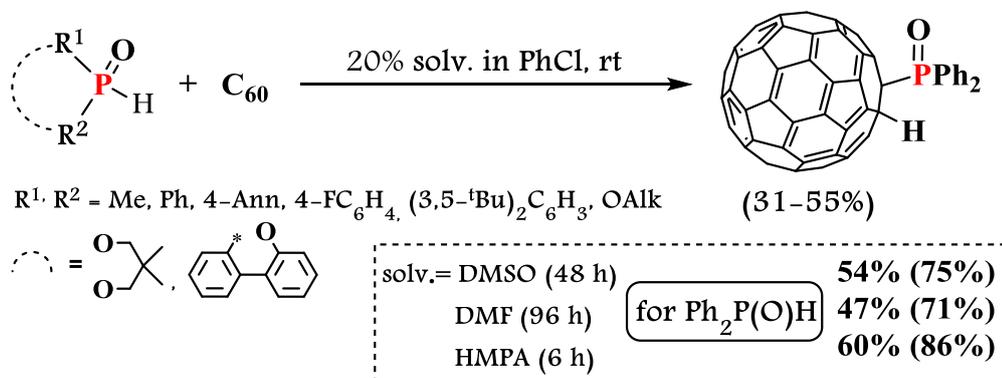
Интересно отметить, что в этих работах японские авторы отмечают довольно хорошую устойчивость такого фосфинфуллерена на воздухе (видимо в абсолютной темноте), хотя как оказалось позже под действием даже незначительного света, такой фосфин быстро окисляется в соответствующий фосфиноксид, в следствие фоточувствительности фуллеренового ядра. Также авторы показали, что фосфиты также присоединяются в этих условиях к фуллерену:

Схема 164.



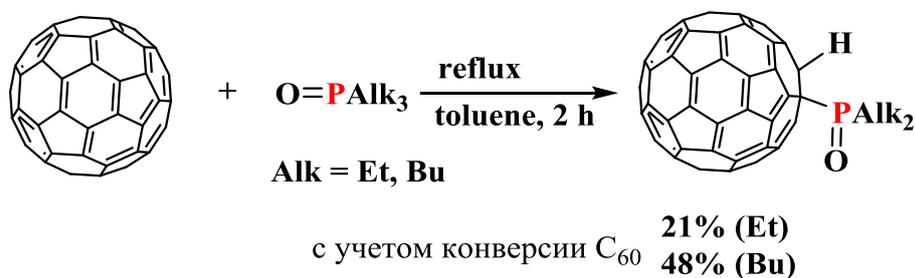
Позже,^[1072] им удалось присоединить вторичные фосфиноксиды к фуллерену в условиях органокатализа (20% р-р ДМСО в PhCl) при комнатной температуре, выход аддуктов составляет 31–60%. Особый интерес представлял тот факт, что ДМСО здесь играет роль специфического органокатализатора реакции, поскольку в чистом PhCl реакция вообще не происходит. Вместо ДМСО можно использовать также ДМФА или ГМФТА.

Схема 165.



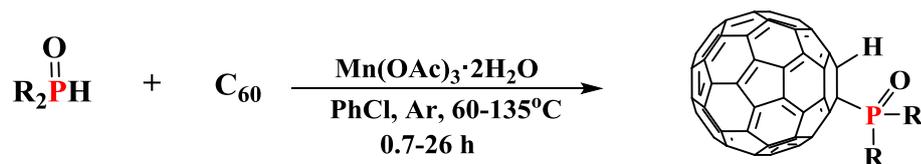
Китайские ученые сообщили, однако, что низшие триалкилфосфиноксиды способны присоединяться к C₆₀ в кипящем толуоле с элиминированием алкена, давая диалкил(гидрофуллерил)фосфиноксиды.

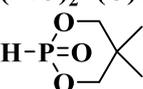
Схема 166.



В результате радикальной реакции C₆₀ с фосфонатами или Ph₂P(O)H, промотируемой ацетатом марганца(III), были получены различные C-P фосфорилированные фуллерены.^[1073]

Схема 167.



	molar ratio of C ₆₀ /R ₂ P(O)H/Mn(III)	T ^o C	yield	recovered C ₆₀
(MeO) ₂ P(O)H	1:10:2	135 ^o C	32%	62%
(EtO) ₂ P(O)H	1:10:2	135 ^o C	41%	37%
	1:5:4	100 ^o C	31%	42%
Ph ₂ P(O)H	1:5:6	60 ^o C	32%	40%

Мы же сообщаем, что вторичные фосфины способны присоединяться к фуллерену C₆₀ под действием микроволнового излучения (МВИ). Эксперименты показали, что вторичные фосфины **95a**, **115** реагируют с C₆₀ под действием МВ излучения (200–270^oC, 1–2 ч, в среде 1-Cl-, 1-метил-, 1-метоксинафталинов (*fpc*) или без растворителя, давая третичные фосфины **116a,b** (данные ЯМР ³¹P, рис. 22), которые легко окисляются в присутствии воздуха до соответствующих фосфиноксидов **117a,b** (таблица 27).

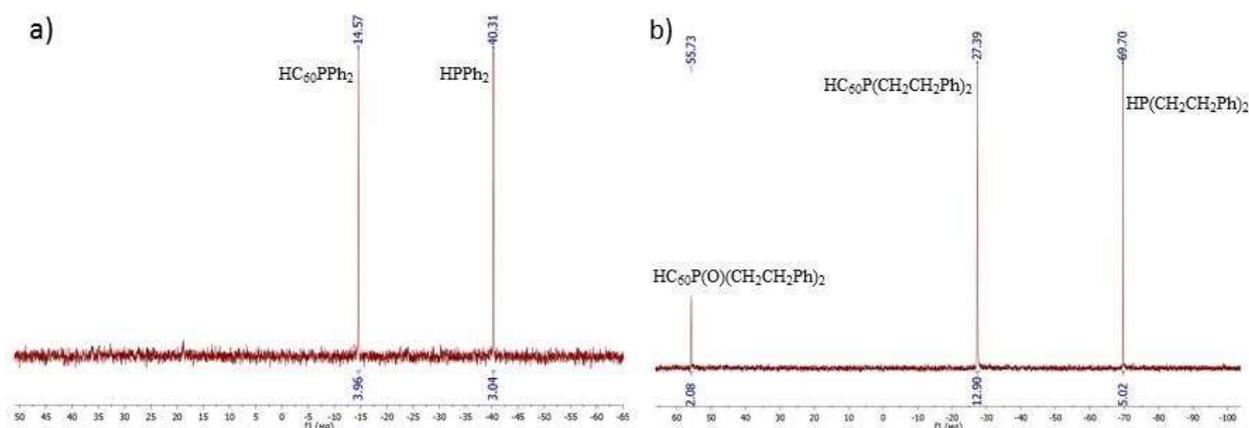
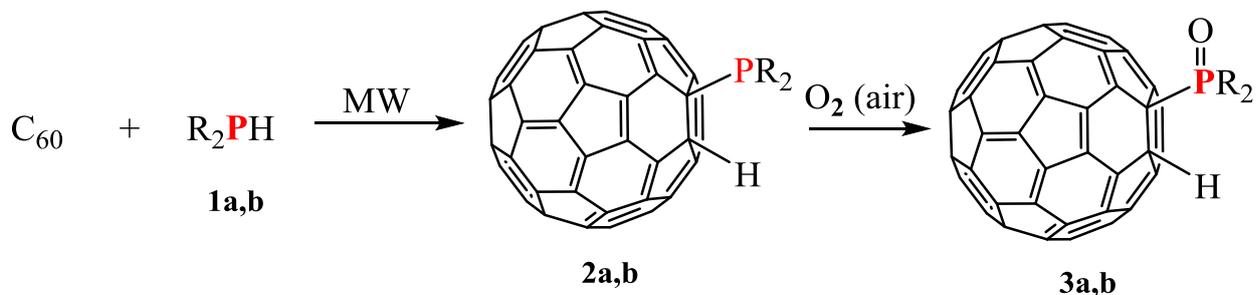


Рисунок 22. (а) ³¹P ЯМР типичной реакционной смеси C₆₀ и **115** после 1 ч облучения в 1-МеNp; (б) ³¹P ЯМР типичной реакционной смеси C₆₀ и **95a** после 2-часового облучения в 1-МеNp.

Самый высокий выход (88%) аддукта **116b** достигается, когда исходные реагенты (C₆₀ и фосфин **115** в их молярном соотношении 1 : 1,7) облучаются МВИ при 270^oC в течение 1 ч в 1-метоксинафталине (1-МеONp, *fpc*); конверсия C₆₀ составляет 64% (таблица 27, оп. 1). Без использования МВИ эффективность этой реакции значительно ниже (Таблица 27, оп. 2.) Выход фосфиноксида **117b** и C₆₀ также снижается, когда такие растворители, как 1-хлорнафталин (1-ClNp) и 1-метилнафталин (1-МеNp) используются вместо 1-МеONp, а также при более низких температурах (Таблица 27, оп. 3–6). Следует отметить, что наша попытка реализовать фосфинирование C₆₀ вторичным фосфином **95a** в лучших условиях синтеза аддукта **116b**

(Таблица 27, оп. 1) не удалась. В этом случае ожидаемый моноаддукт **116a** не образуется (Таблица 27, оп. 7). Однако последний был синтезирован с выходом 18%, когда фуллерен C_{60} облучали МВИ в среде фосфина **95a** (молярное отношение $C_{60} : 95a = 1 : 64$). В этом эксперименте, кроме фосфиноксида **117a**, также образовывалась смесь полиаддуктов (таблица 27, оп. 8).

Таблица 27. Фосфинирование C_{60} вторичными фосфинами под действием МВИ^a



№ оп.	R_2PH	Молярное соотношение $C_{60} : R_2PH$	Растворитель (fpc), мл	T, °C	t, ч	Конверсия C_{60} , %	Выход 117 , % ^b
1	Ph_2PH 115	1:1.7	1-MeONp, 5.0	270	1	64	56 (88) 117b
2 ^B	Ph_2PH 115	1:2	1-MeONp, 5.0	270	1	14	7 (50) 117b
3	Ph_2PH 115	1:1.17	1-ClNp, 4.0	270	1	40	27 (66) 117b
4	Ph_2PH 115	1:1	1-ClNp, 2.5	260	1	25	20 (80) 117b
5	Ph_2PH 115	1:1	1-MeNp, 5.0	245	2	99	17 (17) 117b
6	Ph_2PH 115	1:1	1-MeNp, 5.0	200	2	10	4 (42) 117b
7 ^Г	$(PhCH_2CH_2)_2PH$ 95a	1:1.7	1-MeONp, 2.5	270	1	36	-
8 ^Д	$(PhCH_2CH_2)_2PH$ 95a	1:64	-	270	2	100	18 (18) ^e 117a

а) условия реакции: C_{60} (100 мг, 139 мкмоль), Ag; б) Выделенный выход после очистки с помощью колоночной хроматографии. Выход в скобках рассчитан у учетом конверсии C_{60} ; в) Эксперимент выполнен без использования МВИ; г) В реакционной смеси идентифицированы бис(2-фенилэтил)фосфиноксид (**50**), его кислота (**52**), и полиаддукты присоединения **95a** к C_{60} (1H , ^{31}P ЯМР, ЭА); д) Растворимость C_{60} в фосфине при 200 °C ~ 50 мг/мл; е) Образуется смесь моно- и поли-аддуктов **95a** с C_{60} (1H , ^{31}P ЯМР, ИК, ЭА).

Продукты **117a,b** были охарактеризованы с помощью 1H , ^{13}C , ^{31}P ЯМР, УФ-видимой, ИК-Фурье, MALDI-TOF масс-спектрометрии, которая доказала присоединение фосфина по 6,6-

кольцевому соединению в синтезированных соединениях. Спектральные характеристики фосфиноксида **117b** были идентичны ранее описанным в литературе.

Спектр ЯМР ^1H **117a** (рис. 23) показывает мультиплетные сигналы, соответствующие этинилпротонам ($\sim 2,75$ – $3,57$ м.д.), тогда как атом Н в ядре C_{60} выглядит как дублет при δ 7,44 м.д. ($J_{\text{PH}} 23,9$ Гц) по сравнению с таковыми в **117b** при 7,10 м.д. ($J 25,7$ Гц). Это отнесение для **117a** было подтверждено 2D Н-Р НМВС-спектром. Область сильного поля спектра ^{13}C ЯМР **117a** (рис. 24) демонстрирует два сигнала при 28,73 м.д. ($J 3,2$ Гц) и 29,59 м.д. ($J_{\text{CP}} 61,4$ Гц) для этинильных групп и два сигнала sp^3 в ядре C_{60} (55,93 м.д. и 69,35 ($J_{\text{PC}} 59,9$ Гц)). Слабопольная часть спектра показывает 34 sp^2 сигнала в ядре C_{60} (135,38–152,04 м.д.) и три сигнала для Рн-колец (126,75, 128,21, 128,86 м.д.). ИК-спектр **117a** содержит сильную полосу поглощения при 1170 см^{-1} , принадлежащая группе Р=О (рис. 25). Полосы при 527, 579, 1180 и 1428 см^{-1} относятся к пикам поглощения скелета C_{60} . Полосы ароматического кольца присутствуют в 1377, 1406, 1454 и 1496 см^{-1} . Полосы фрагментов СН, CH_2 наблюдаются при 2850, 2921 и 2955 см^{-1} .

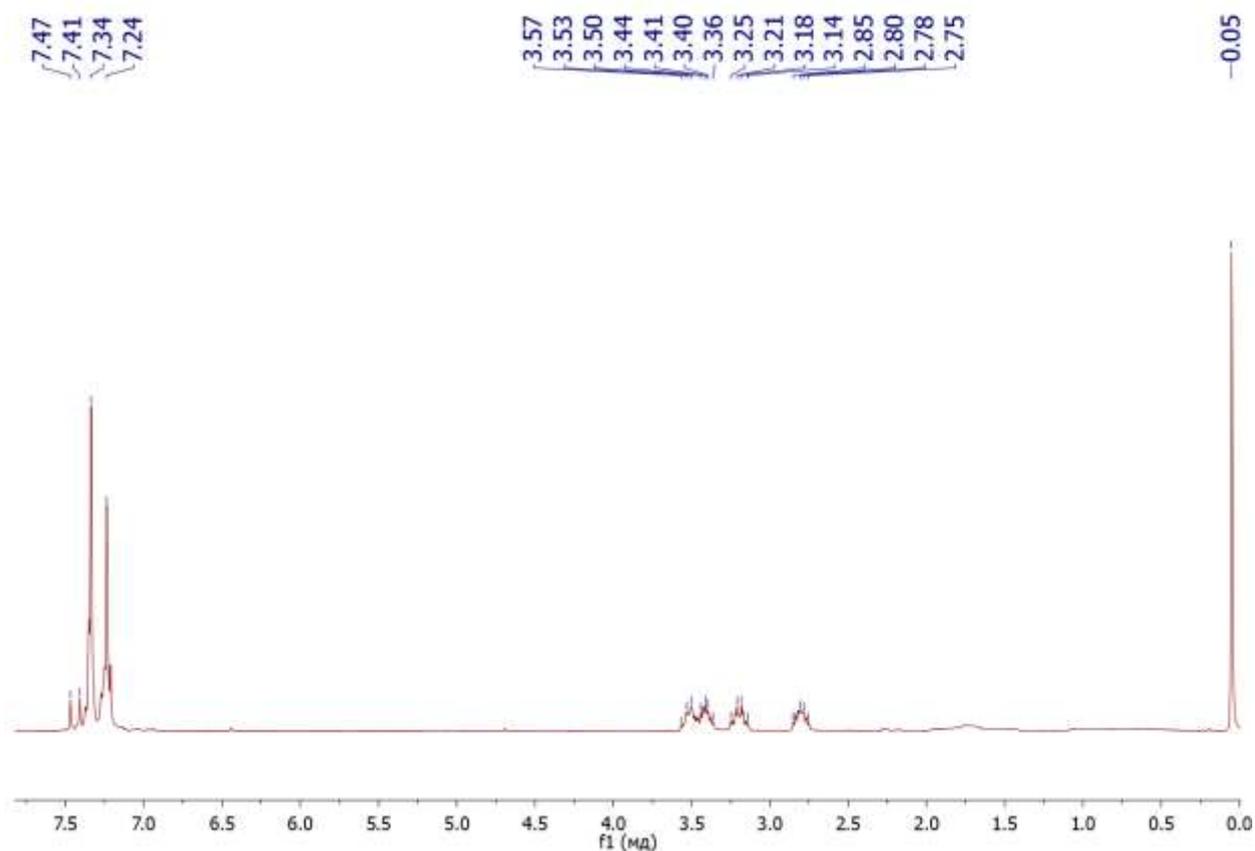
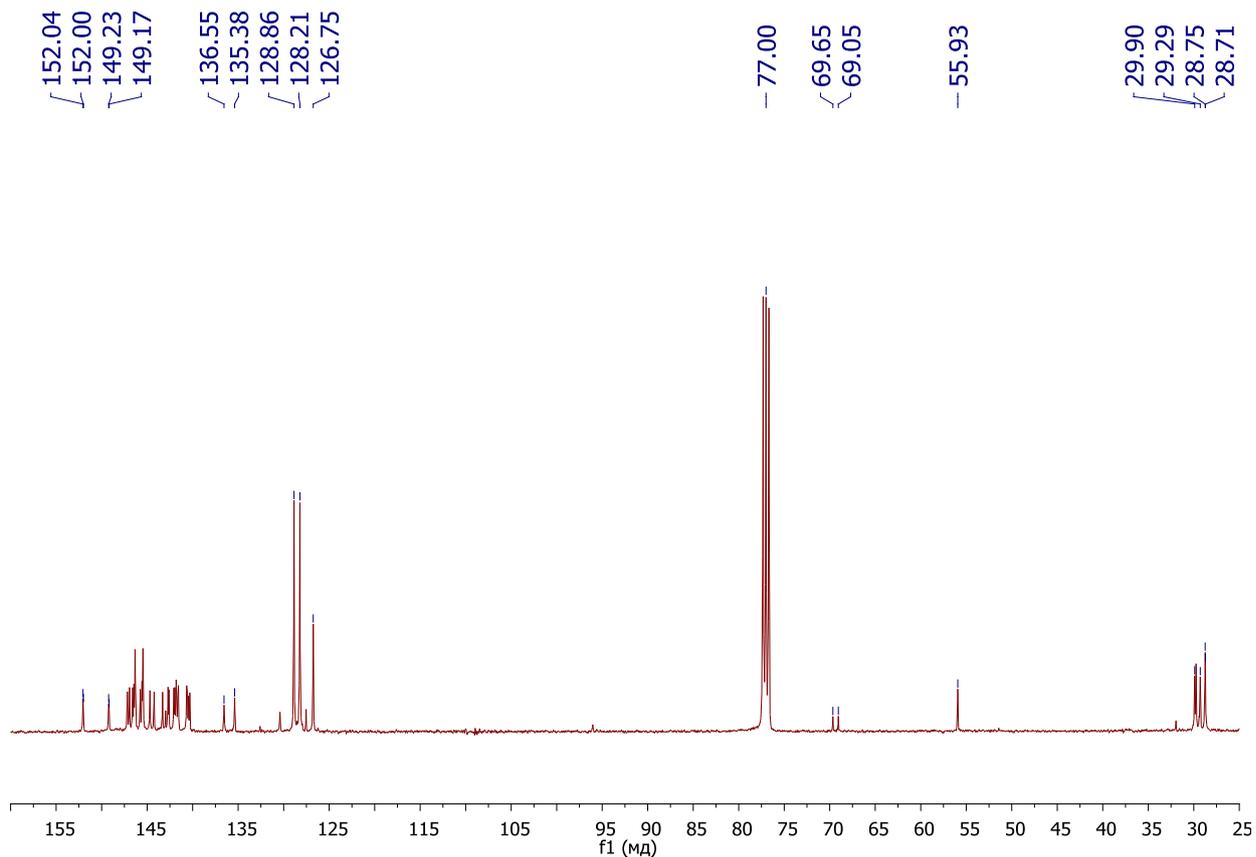
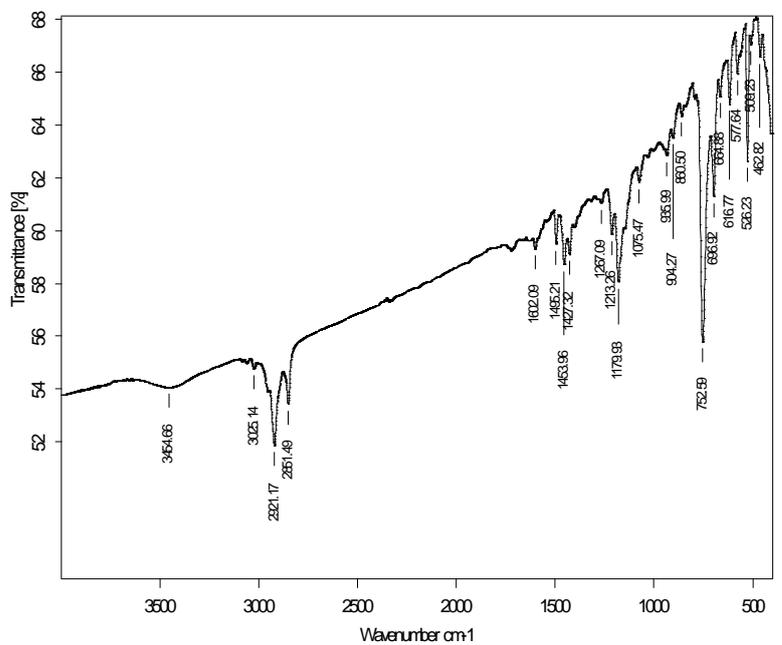


Рисунок 23. ЯМР ^1H ($\text{CDCl}_3:\text{CS}_2$) спектр для **117a**

Рисунок 24. ^{13}C ЯМР ($\text{CDCl}_3:\text{CS}_2$) спектр для **117a**

\\scient\DSpectr\IR\Kumov\28 b.1	Kumov\28 b	plera	14/09/2016
----------------------------------	------------	-------	------------

Рисунок 25. ИК спектр **117a**

Масс-спектр MALDI-TOF моноаддукта **117a** ($C_{76}H_{19}OP$) показывает пик при 979, а также пик для C_{60} при 720, который возникает из-за потери $C_{16}H_{18}OP$ фрагмента. MALDI-TOF показывает, что есть три пика больше 720 а. е., то есть 979 (моноаддукт), 1237 (диаддукт) и 1495 (триаддукт) (рис. 26). Спектры UV-Vis типичны для аддукта 1 : 1 по 6,6-связи. Спектры электронного поглощения моноаддукта в циклогексане показывают, что его спектр аналогичен спектру C_{60} . Таким, наблюдаются три сильные полосы поглощения при 211, 257 и 329 нм. Но они отличаются от слабых полос адсорбции в УФ и видимой области. Обнаружена новая полоса с плечом при 229 нм, а две новые слабые адсорбции при 405 и 409 практически исчезают (рис. 27). Пик поглощения C_{60} -моноаддукта также присутствует при 430 нм.

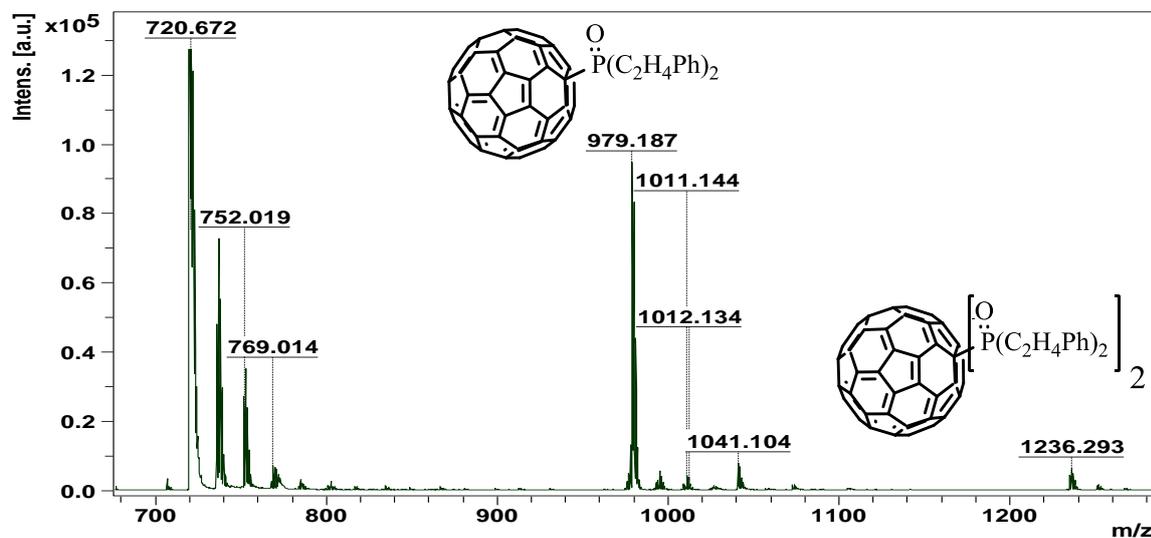


Рисунок 26. MALDI-TOF масс-спектр **117a** (положительный ион, матрица/p-p - $S_8/PhMe$).

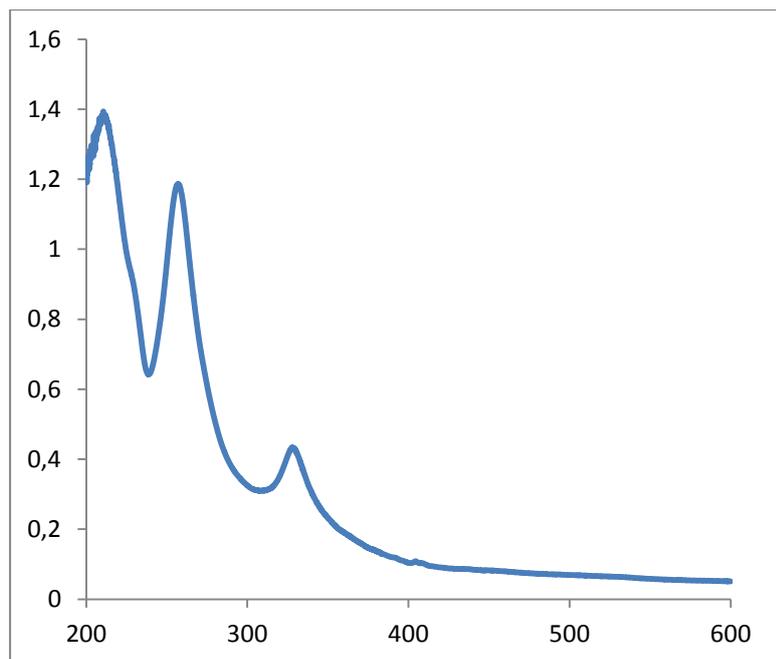
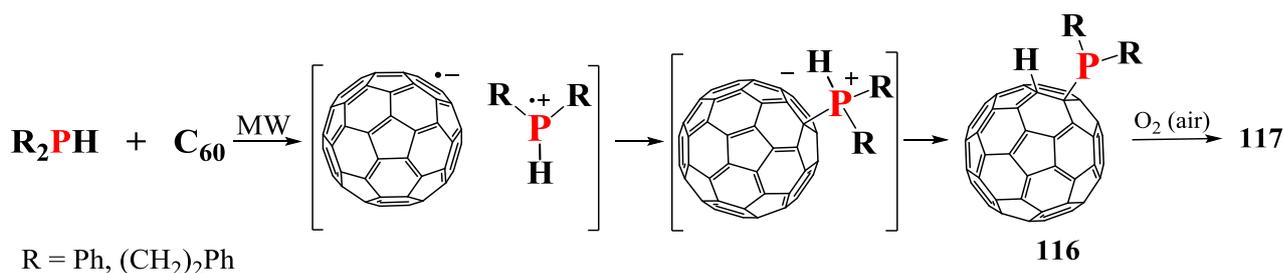


Рисунок 27. УФ-видимый спектр **117a** (циклогексан)

Согласно известным данным^[1072, 1074-1075] можно предложить следующий механизм реакции C_{60} с R_2PH (схема 168). Первая стадия включает одноэлектронный перенос от молекулы фосфина к C_{60} с образованием ион-радикальной пары. Затем происходит рекомбинация катион-радикала фосфина и анион-радикала C_{60} . Перенос протона из фосфора на атом углерода C_{60} приводит к образованию нейтральной молекулы аддукта **116**, который легко окисляется в присутствии воздуха до соответствующего фосфинооксида **117**. Изучение масштаба этой реакции продолжается.

Схема 168. Предложенный механизм образования моноаддуктов **117**.



В заключение, был разработан удобный и атом-экономный, без использования катализаторов синтез диорганил($C_{60}H$)фосфинов (выделенных в виде соответствующих фосфинооксидов). Метод основан на моноприсоединении вторичных фосфинов в фуллерену C_{60} при микроволновом облучении. Синтезированные соединения являются перспективными строительными блоками для разработки лекарств и современных материалов.

2.1.3.1.3.4. Реакции присоединения вторичных фосфинов к *N*-винилпирролам

Большое значение имеют P,N-лиганды, которые интенсивно исследуются при разработке металлокомплексных катализаторов нового поколения.^[1076-1080] Третичные фосфины, содержащие азотсодержащие гетероциклические заместители,^[1081-1085] включая пирролилльные,^[1081, 1084, 1086-1090] успешно применяются в качестве лигандов в различных реакциях, катализируемых переходными металлами (гидрирование олефинов и аренов,^[1081-1082] аллильное замещение,^[1083] изомеризация алкенов,^[1084] аминирование,^[1090] кросс-сочетание^[1089] и т. д.). P,N-лиганды обладают свойствами как мягкого, так и жесткого основания и способствуют перераспределению функций в каталитическом цикле, образованию биметаллических структур, могут обеспечить *цис*- и *транс*-хелатирование. Существует большое количество способов их синтеза,^[337, 1091-1098] но как часто бывает, до настоящего времени нет простого и универсального способа получения этих соединений, поэтому поиск новых удобных подходов к синтезу перспективных полидентатных («хемилабильных») P,N-лигандов остается важной синтетической задачей.

Особо привлекательны среди новых подходов к синтезу ФОС являются атом-экономные “green” методы синтеза (с полным отсутствием или минимальным количеством вспомогательных компонентов, побочных продуктов и промежуточных стадий синтеза), основанные на свободно-радикальных процессах фосфорилирования различных органических субстратов, ключевой стадией которых является вещественное или фотохимическое инициирование процессов образования фосфорцентрированных радикалов.

Можно отметить, что фотохимическое инициирование обладает преимуществом перед вещественным инициированием (т.е. в присутствии загрязняющей продукт реакции добавки – инициатора), давая за одну стадию без трудоемкой очистки целевой продукт уже высокой исходной чистоты.

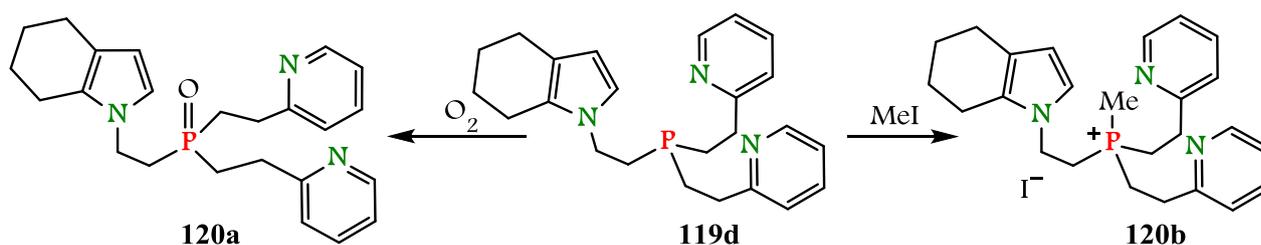
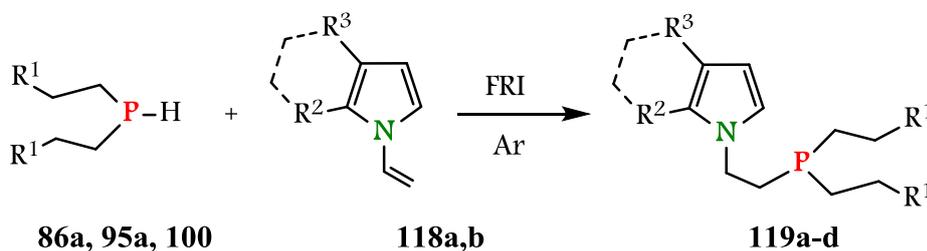
Открытие и разработка реакции ацетилен с кетоксимами (реакция Трофимова) в Иркутском институте химии СО РАН создали надежные основы для быстрого развития химии пиррола. *N*-Винилпирролы, ставшие доступными, широко изучены и нашли уже применение, как соединения перспективные в качестве материалов для новейших электронных технологий, являются потенциальными строительными блоками для создания новых полимерных материалов для оптоэлектроники, тонкого органического синтеза, мономеры, потенциальные биологически активные соединения.

Мы осуществили атом-экономную реакцию доступных вторичных фосфинов^[5, 672] с *N*-винилпирролами, легко получаемыми в сверхосновных системах по реакции Трофимова, и получили первый пример гидрофосфинирования ненасыщенных пирролов вторичными

фосфинами, которое протекает региоспецифично в условиях радикального инициирования (ДАК, 65–70°C или УФ-облучение), давая третичные диорганил-2-(1-пирролил)алкилэтилфосфины с высоким выходом (88–92%)^[1099] (таблица 28).

На примере фосфина **119d** показано, что этот полифункциональный фосфин на воздухе количественно окисляется в фосфиноксид **120a** (схема 169), а метелирование метил иодидом (эфир, комнатная температура, 1 ч.) проходит региоспецифично только по атому фосфора (даже при 3-х молярном избытке MeI) и дает иодид фосфония **120b** с выходом 93% (схема 169).

Схема 169.

Таблица 28. Взаимодействие вторичных фосфинов с *N*-винилпирролами в радикальных условиях^a

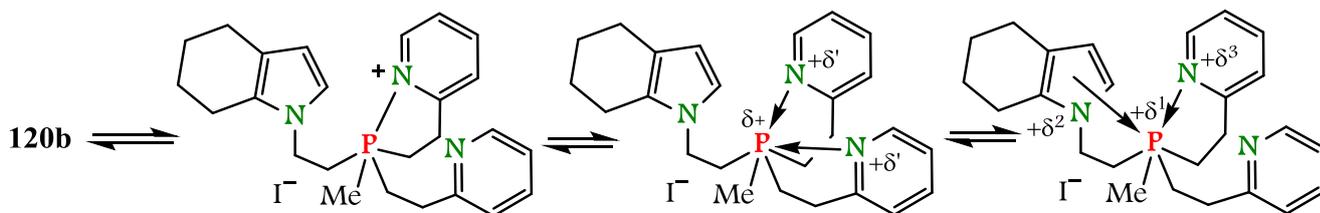
№ оп.	Реагенты (ммоль), номер соединения					Иници-атор	<i>t</i> , h	Выход, % ^б 119
	R ₂ PH (ммоль)	R ¹	Пиррол (ммоль)	R ²	R ³			
1	100 (0.75)	<i>n</i> -Et	118a (0.76)	(CH ₂) ₄		ДАК	30	a , 91
2	95a (0.50)	Ph	118b (0.5)	<i>n</i> -Pr	Et	УФ	13	b , 91
3	95a (0.50)	Ph	118b (0.51)	<i>n</i> -Pr	Et	ДАК	41	b , 89
4	95a (0.58)	Ph	118a (0.6)	(CH ₂) ₄		УФ	2	c , 91
5	95a (0.96)	Ph	118a (0.98)	(CH ₂) ₄		ДАК	41	c , 88
6	86a (1.83)	2-Py	118a (1.84)	(CH ₂) ₄		ДАК	40	d , 90

Примечания. а) Все эксперименты проведены в инертной атмосфере (аргон).

б) Выход рассчитан на выделенный продукт.

Наблюдаемая в этом случае дезактивация пиридинового ядра в молекуле соли фосфония **120b**, возможно, происходит благодаря частичному переносу положительного заряда с пиридинового и пиррольного азота на атом фосфора (схема 170).

Схема 170.



Таким образом, найден принципиально новый, простой и общий подход к синтезу пирролилфосфинов – реакционноспособных строительных блоков для органического синтеза,^[1093, 1100-1101] полупродуктов для создания биологически активных препаратов,^[1102-1104] ионных жидкостей,^[1097] добавок к смазочным материалам,^[1105] люминофоров,^[1106-1107] а так же полидентных (“hemilabile”) лигандов для металлокомплексных катализаторов, которые уже успешно используются в различных реакциях: Дильса-Альдера,^[1094] Хека,^[1094, 1096] гидрокарбокислирования,^[1094] асимметрического гомогенного катализа,^[337, 1091-1098, 1100, 1105, 1108] кросс-сочетания и др.

2.1.3.1.3.5. Реакции присоединения вторичных фосфинов к винил(алкил)халькогенидам

Взаимодействие вторичных фосфинов с функционализированными алкенами можно рассматривать как традиционный путь формирования связи углерод – фосфор, который позволяет ввести в фосфорорганическую молекулу атомы серы, селена, кислорода и т.д. Из литературы известно, что присоединение РН-кислот к двойной связи может быть реализовано в условиях радикального инициирования,^[431, 824, 971, 1109-1112] кислотного и основного катализа,^[6, 431, 824-825, 971] а также в присутствии металлокомплексных катализаторов.^[1113-1117] Функциональные третичные фосфины с сульфидными и селенидными фрагментами, объединяющие в одной молекуле свойства органических фосфинов, сульфидов или селенидов, до настоящего времени остаются труднодоступными соединениями, несмотря на то, что функционализированные *P,S*-фосфины уже применяются, как лиганды для новых катализаторов реакций кросс-сочетания Соногиширы,^[1118] карбокислирования олефинов^[692] и медицинские активные комплексы.^[985, 988, 1109, 1119] Активное и направленное использование таких “гибридных” фосфинов сдерживает отсутствие удобных подходов к синтезу последних, поэтому

не случайно во многих “фосфорных” школах в нашей стране и за рубежом совершенствуются уже известные методы и ведется поиск новых путей образования *P,S* и *P,Se*-фосфинов.

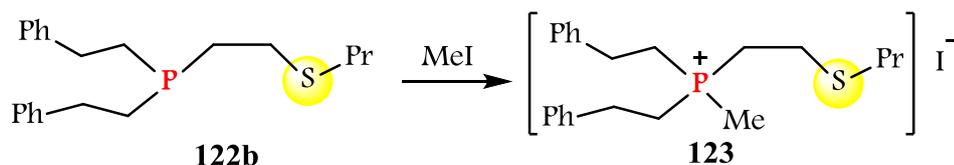
На наш взгляд кратчайший путь синтеза таких “гибридных” фосфинов является гидрофосфинирование алкилвинилсульфидов^[1120] и -селенидов вторичными фосфинами в условиях радикального инициирования. Мы использовали радикальные реакции, суть которых сводится к тому, что тем или иным способом генерируются свободные радикалы, атакующие молекулу вторичного фосфина, а образующиеся фосфид-радикалы улавливаются винилхалькогенидами.

Мы осуществили взаимодействие доступных винилсульфидов **121a-d** и винилселенидов **121e,f** с вторичными фосфинами (**86b**, **95a**, **100**), реакция протекает при УФ-облучении или в присутствии ДАК при 65–70°C, образуя количественно и региоселективно соответствующие диорганил(2-алкилхалькогенил)этилфосфины (**122a-h**) с высокими выходами (таблица 29).^[1121]

Синтезированные соединения **122a-h** представляют собой перспективные, полидентные (“hemilabile”) лиганды для дизайна металлокомплексных катализаторов нового поколения. Они также являются высокореакционноспособными строительными блоками для органического синтеза и удобными моделями для решения важных теоретических проблем, например: какая из двух гетероатомных функций лучше стабилизирует карбанион, образованный в вицинальной части $R_2PCH_2CH_2X$ под действием сильного основания.

На примере соединения **122b** мы показали, что реакция MeI с фосфинами, содержащими сульфидный фрагмент протекает региоселективно по атому фосфора давая иодид фосфония **123** (схема 171).

Схема 171.



Таким образом, реакция вторичных фосфинов с виниловыми сульфидами или селенидами открывает новый удобный подход к синтезу ранее неизвестных или труднодоступных функциональных третичных фосфинсульфидов и фосфинселенидов – высокополярных комплексообразователей, лигандов для металлокомплексных катализаторов асимметрического синтеза.^[1122-1125] перспективных “гибридных” строительных блоков для органического синтеза.^[1126]

Таблица 29. Реакция вторичных фосфинов с винилалкилхалькогенидами в радикальных условиях^а



№ Оп.	(R ¹) ₂ PH		CH ₂ =CHXR ²			Метод ^б	Время (ч)	Продукт 122 , выход (%)
	R ¹	ммоль	Ch	R ²	ммоль			
1	n-Bu	100 (0.75)	S	n-Pr	121c (0.92)	УФ	0.50	a , 98
2	PhCH ₂ CH ₂	95a (2.50)	S	n-Pr	121c (3.00)	ДАК	7.00	b , 99
3	PhCH ₂ CH ₂	95a (2.50)	S	Me	121a (3.00)	ДАК ^в	5.00	c , 98
4	PhCH ₂ CH ₂	95a (2.50)	S	Et	121b (3.00)	УФ	0.30	d , 98
5	PhCH ₂ CH ₂	95a (2.50)	S	Et	121b (3.00)	ДАК	7.00	d , 99
6	PhCH ₂ CH ₂	95a (0.80)	S	n-Pr	121c (1.00)	УФ	0.75	b , 99
7	PhCH ₂ CH ₂	95a (2.50)	S	n-Pr	121c (3.00)	ДАК	5.00	b , 99
8	PhCH ₂ CH ₂	95a (2.50)	S	n-Pr	121c (3.00)	ДАК ^г	5.00	b , 98
9	PhCH ₂ CH ₂	95a (2.50)	S	n-Bu	121d (3.00)	ДАК	5.00	e , 98
10	PhCH ₂ CH ₂	95a (0.45)	Se	n-Am	121e (0.47)	УФ	2.00	f , 98
11	PhCH ₂ CH ₂	95a (0.30)	Se	n-Am	121e (0.32)	ДАК	28.00	f , 99
12	PhCH ₂ CH ₂	95a (1.20)	Se	n-Hex	121f (1.44)	УФ	0.50	g , 98
13	PhCH ₂ CH ₂	95a (1.20)	Se	n-Hex	121f (1.44)	ДАК	13.00	g , 99
14	PhCH ₂ CH ₂	95a (1.20)	Se	n-Hex	121f (1.44)	ДАК ^д	13.00	g , 97
15	4-PyCH ₂ CH ₂	86b (0.45)	Se	n-Hex	121f (0.45)	УФ	0.70	h , 98

Примечание. а) Все эксперименты проведены в инертной атмосфере (аргон). б) Метод А: УФ облучение ртутной лампой; метод Б: реакция протекает в присутствии радикального катализатора ДАК (0.5-1.5 масс% от массы реагентов), при температуре 65-70°C в массе. в) растворитель ТГФ (8 мл). г) растворитель ТГФ (2 мл). д) растворитель толуол (10 мл).

2.1.3.1.3.6. Реакции присоединение вторичных фосфинов к дивинилсульфиду

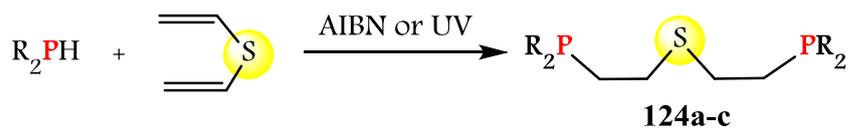
Дивинилсульфид, ставший доступным благодаря разработанному эффективному и технологичному методу его синтеза из сульфида натрия и ацетилена,^[1120, 1127-1128] находит применение как мономер, сомономер, кросс-агент и строительный блок для органического синтеза.^[1120, 1127-1128] С диметилтиофосфорной кислотой^[1129] дивинилсульфид реагирует, образуя “марковниковские” моноаддукты. Реакцией дивинилсульфида с тиол- и тионофосфорными кислотами получены 2-винилтиоэтиловые эфиры этих кислот.^[1127] В условиях радикального инициирования тиолы присоединяются к дивинилсульфиду, образуя “антимарковниковские” моно- или диаддукты.^[1127]

В то же время в литературе отсутствуют данные о взаимодействии дивинилсульфида с фосфинами, хотя реализация такой реакции открывает новые удобные подходы к синтезу перспективных полидентных, хелатных лигандов для дизайна металлокомплексных катализаторов нового поколения.^[1125, 1129-1132]

В настоящем разделе работы впервые изучена реакция дивинилсульфида с вторичными фосфинами, которые получены из элементного фосфора по реакции Трофимова-Гусаровой.^[1133]

Оказалось, что дивинилсульфид взаимодействует с двумя молекулами диорганилфосфинов **86a**, **95a**, **100** в присутствии радикальных инициаторов или под действием УФ облучения образуя региоселективно бис[2-(диорганилфосфино)этил]сульфиды (**124a-c**) с выходом до 98 % (схема 172).

Схема 172.



R = *n*-Bu (**100**), PhCH₂CH₂ (**95a**), 2-PyCH₂CH₂ (**86a**).

В сравнимых условиях (65–70°C, каталитические количества ДАК) изучаемая реакция в случае дибутилфосфина завершается за 10 ч, тогда как полная конверсия бис(2-фенилэтил)- и бис[2-(2-пиридил)этил]фосфинов достигается через 28 и 36 ч, соответственно, т. е. реакционная способность фосфинов в данном процессе падает в ряду **100** > **95a** > **86a**. Этот факт, по-видимому, можно объяснить меньшей устойчивостью, а, следовательно, большей реакционной способностью генерируемого из дибутилфосфина в условиях радикального инициирования дибутилфосфорильного радикала по сравнению с соответствующими бис(2-фенилэтил)- и бис[2-(2-пиридил)этил]фосфорильными радикалами.

На примере бис(2-фенилэтил)фосфина (**95a**) показано, что использование эквимольных количеств исходных реагентов не приводит к существенному изменению направления изучаемой реакции, т. е. основным продуктом и в этом случае является дифосфинсульфид **124b**.

Полученные третичные дифосфинсульфиды **124** сравнительно медленно окисляются кислородом воздуха. Так, дифосфинсульфид **124c** при его выдерживании на воздухе в течение 30 суток превращается в соответствующий дифосфиноксид всего на 5%. Дифосфины **124a,b** окисляются легче: в аналогичных условиях их конверсия в соответствующие дифосфиноксиды составила 100% и 50%, соответственно.

Таким образом, реакция гидрофосфинирования дивинилсульфида является удобным подходом к синтезу новых полифункциональных фосфорсодержащих сульфидов.

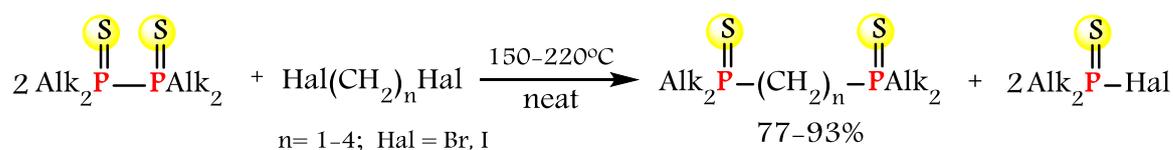
2.1.3.2. Реакции присоединения к алкинам

2.1.3.2.1. Реакции нуклеофильного присоединения вторичных фосфиноксидов и фосфинсульфидов к терминальным ацетиленам

Дифосфиндихалькогениды являются востребованными полидентатными лигандами для дизайна металлокомплексных катализаторов,^[1134-1139] избирательными подандами, например, для получения катализаторов межфазного переноса,^[1140-1141] антипиренами,^[243, 1142] эффективными экстрагентами для извлечения редких и трансурановых элементов,^[1143-1147] интермедиатами для создания флюоресцентных и электролюминесцентных сенсоров.^[978, 1148-1149] Дифосфиндиоксиды были использованы также как органокатализаторы реакций аллилирования,^[1150] раскрытия эпоксидов,^[1150] присоединения цинкорганических соединений к альдегидам,^[1151] а также альдольной реакции Мукайамы.^[1141]

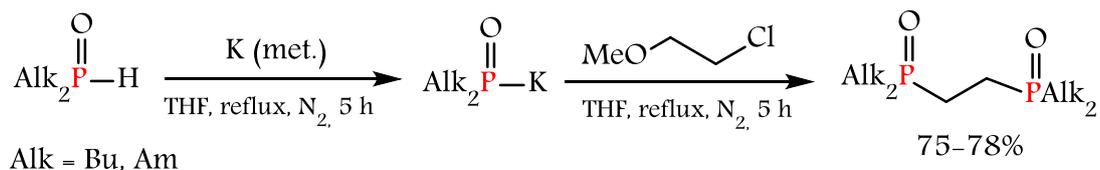
В то же время способы получения дифосфиндихалькогенидов, как правило, трудоемки, многостадийны и базируются на токсичных галогенидах фосфора и металлоорганических реагентах,^[1152-1155] или взаимодействием дифосфиндисульфидов с дигалогеналканами при высоких температурах (150–220°C).^[1156]

Схема 173.



или взаимодействием $\text{Alk}_2\text{P}(\text{O})\text{K}$ с токсичным метил- β -хлорэтиловым эфиром.^[1157]

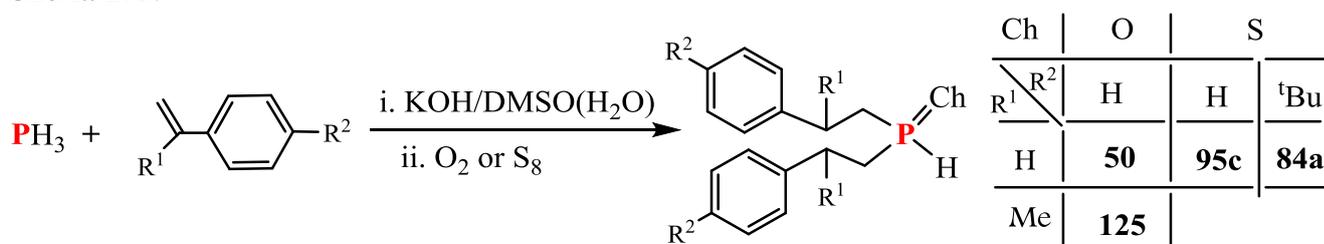
Схема 174.



Одним из наиболее удобных подходов к синтезу третичных дифосфинхалькогенидов является реакция нуклеофильного диприсуединения вторичных фосфинсульфидов к ацетиленам, активно изучаемая в последнее время на примере “активированных” ацетиленов, имеющих электроноакцепторные функции (EWG) при тройной связи.^[824, 1158-1160] Что касается самого ацетилена и его ближайших и наиболее доступных алифатических и ароматических гомологов (метил- и фенилацетилены), то реакции нуклеофильного диприсуединения вторичных фосфинхалькогенидов описаны для них кратко и, в основном, на примере дифенилфосфиноксида.^[824, 1161-1163] Более того, в работе^[824] сообщалось, что ни дифенилфосфиноксид ни дифенилфосфинсульфид не реагируют с электрононасыщенными ацетиленами (гексин, фенилацетилен) в нуклеофильных условиях, например, в системе KOH/H₂O/MeCN.

В настоящей работе с целью развития общего удобного метода синтеза дифосфиндихалькогенидов, в том числе, – хиральных, нами детально изучены реакции фосфорилирования ацетилена, метилацетилена и фенилацетилена с бис(2-арилалкил)фосфиноксидами (**50**, **125**) и -фосфинсульфидами (**84a**, **95c**) в присутствии сильных оснований. Исходные фосфинхалькогениды (**Ia-g**) легко получают из красного фосфора, стиролов по схеме, включающей генерирование фосфино-водородной смеси из красного фосфора и гидроксида калия в системе вода – толуол, присоединение фосфина к стирилу в присутствии сильного основания (KOH/DMCO) и окисление промежуточного бис(2-арилалкил)фосфинов кислородом воздуха или элементарной серой в толуоле^[801, 1164] (схема 175, см. также раздел 2.1.1.).

Схема 175.



С целью развития общего удобного метода синтеза дифосфиндихалькогенидов, в том числе, хиральных, нами детально изучены реакции фосфорилирования ацетилена HC≡CH,

метилацетилена $\text{MeC}\equiv\text{CH}$ и фенилацетилена $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ с бис(2-арилалкил)фосфиноксидами (**50**, **125**) и -фосфинсульфидами (**84a**, **95c**) в присутствии сильных оснований.^[1165-1166] Показано, что бис(2-фенилакил)фосфиноксиды и -фосфинсульфиды реагируют эффективно в системе KOH/DMSO в мягких температурных условиях ($50\text{--}70^\circ\text{C}$, 3 ч) как при атмосферном, так и при повышенном давлении (автоклав), образуя дифосфиндихалькогениды (**126a-g**) – продукты двойного α,β -присоединения (см. таблицу 30).

Таблица 30. Реакция вторичных фосфиноксидов и фосфинсульфидов с ацетиленами^a

№ оп.	$\text{R}_2\text{P}(\text{Ch})\text{H}$, ммоль	Ацетилен, (нач. давл, атм.)	KOH , ммоль	DMSO , мл	$T, ^\circ\text{C}$	t, h	Диаддукт, (Выход %) ^б
1	50 , 1.2	$\text{HC}\equiv\text{CH}$ (14)	18.6	35	50	3	126a (81)
2	125 , 1.2	$\text{HC}\equiv\text{CH}$ (14)	62.5	70	70	3	126b (72)
3	95c , 1.1	$\text{HC}\equiv\text{CH}$ (14)	18.6	35	50	3	126c (97)
4	84a , 0.78	$\text{HC}\equiv\text{CH}$ (14)	18.6	35	50	3	126d (68)
5	50 , 2.3	$\text{HC}\equiv\text{CH}$ (1)	26.8	35	50	3	126a (57)
6	95c , 1.1	$\text{HC}\equiv\text{CH}$ (1)	18.6	15	50	3	126c (58)
7	50 , 3.9	$\text{MeC}\equiv\text{CH}$ (1)	65.5	15	60	2	126e (93)
8	95c , 1.1	$\text{MeC}\equiv\text{CH}$ (1)	18.6	15	50	2	126f (94)
9	95c , 0.4	$\text{PhC}\equiv\text{CH}$ ^в (1)	0.2	г	25	3	126g (77)

Примечания. а) Все эксперименты проведены в атмосфере Ar ; оп.1-4 проведены в автоклаве, начальное давление ацетилена 14 атм., остаточное 11 атм.; оп.5 и 6 проведены в токе ацетилена; оп. 7 и 8 – в токе метилацетилена.

б) Выход рассчитан на взятое количество фосфинхалькогенида.

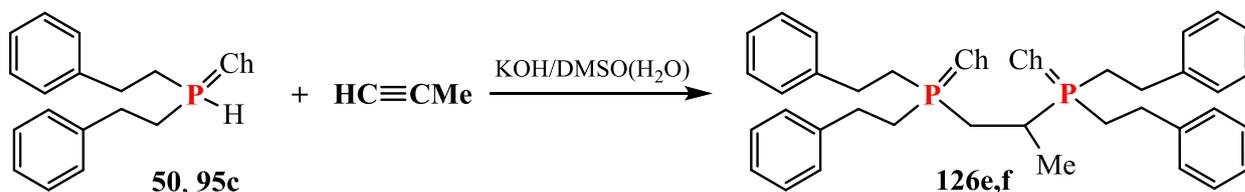
в) оп.9 - в растворе 0.02 г фенилацетилена в ТГФ при атм. давлении.

г) в качестве растворителя использован ТГФ (3 мл).

Как видно из [таблицы 30](#), реакция в автоклаве (начальное давление ацетилена 14 атм, остаточное 11 атм) протекает более эффективно, чем в проточной системе, и позволяет получать диаддукты (**126a-d**) с выходом 81, 72, 97 и 68% соответственно ([Таблица 30, оп. № 1-4](#)). В случае бис(2-арилэтил)фосфинхалькогенидов (**50**, **84a**, **95c**) реакцию проводили при 50°C, тогда как для менее реакционноспособного бис(2-фенилпропил)фосфиноксида (**125**) требовалась более высокая температура (70°C). В сравнимых условиях (KOH/DMCO, 50°C, 3 ч), но при атмосферном давлении (1 атм) бис(2-фенилэтил)фосфинхалькогениды (**50**, **95c**) реагируют с ацетиленом, образуя соответствующие дифосфиндихалькогениды (**126a**, **126c**) с выходом 57 и 58%. Еще менее эффективно протекает присоединение этих фосфинхалькогенидов (**50**, **95c**) к HC≡CH в системе KOH/диоксан. Даже не смотря на то, что процесс проводили в автоклаве (начальное давление ацетилена 14 атм, остаточное 13 атм), ожидаемый аддукт образуется лишь в случае вторичного фосфинсульфида (**95c**) и с невысоким выходом 25%. Вторичный фосфиноксид (**50**) в этих условиях не реагирует с HC≡CH. Последняя реакция также не имеет места при комн. т. (KOH/DMCO, автоклав, 3 ч). Основным продуктом в этих условиях является калиевая соль бис(2-фенилэтил)фосфиновой кислоты. Эта соль образуется, очевидно, в результате окисления исходного вторичного фосфиноксида (**50**) в системе KOH/DMCO.^[228, 1167]

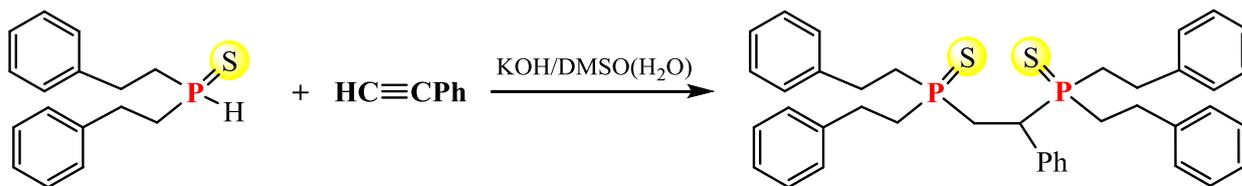
С MeC≡CH вторичные фосфинхалькогениды (**50**, **95c**) реагируют в системе KOH/DMCO (атм. давление, 60-70°C, 2 ч) практически количественно, образуя соответствующие дифосфиндиоксид **126e** и дифосфиндисульфид **126f** с препаративным выходом 93 и 94% ([Таблица 30, оп.7 и 8, схема 176](#)).^[1165-1166]

Схема 176.



Двойное присоединение вторичного фосфинсульфида **95c** к PhC≡CH протекает легко уже при комн. темп. в системе KOH/ТГФ с образованием дифосфиндисульфида **126g** ([Таблица 30 оп. 9, схема 177](#)).

Схема 177.



В тоже время реализовать реакцию вторичного фосфиноксида **50** с $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ в системе $\text{KOH}/\text{TГФ}$ не удалось ни при комн.т., ни при нагревании (65°C , 3 ч). В этих условиях исходные претерпевают окислительные превращения, так вторичный фосфиноксид превращается в калиевую соль фосфиновой кислоты.

То, что фосфинсульфиды быстрее реагируют с ацетиленами, чем фосфиноксиды, можно объяснить тем, что сопряженные тиофосфинит анионы более нуклеофильны, чем фосфинит-анионы.

Было предпринята также попытка осуществить реакцию $\text{HC}\equiv\text{CH}$ с бис(2-фенилэтил)фосфинселенидом. Так, нагревание реагентов в системе KOH/DMCO (50°C , 3 ч) приводит к выделению элементарного селена. Анализ реакционной смеси свидетельствует об образовании сложной смеси фосфорорганических соединений (данные ЯМР ^{31}P).

В спектрах ЯМР (^1H , ^{13}C и ^{31}P) полученных соединений есть некоторые особенности. Так в спектрах ЯМР ^1H соединений **126c,d** сигналы мостиковых CH_2 -групп метиленовых протонов фрагмента $(\text{S})\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{S})$ проявляются в виде уширенного синглета в области 2.0 м. д., что, вероятно, связано с заторможенным вращением вокруг связи $\text{C}-\text{C}$. Сигналы протонов CH_2 -групп фенилэтильного фрагмента представлены двумя мультиплетами 2.0-2.2 м.д. $[(\text{S})\text{PCH}_2]$ и 2.8-3.0 м.д. (CH_2Ph) .

В спектрах ЯМР ^{13}C **126c,d** сигналы $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{S})$ и $(\text{S})\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{S})$ групп представлены сложными мультиплетами (рис. 28a). Ранее, в работе,^[1168] посвященной исследованию полифосфинов с этановым мостиком, было отмечено, что сигналы атомов углерода ^{13}C группы $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$ представляют собой триплет, и на основании этого высказывалось предположение о равенстве значений $\text{KCCB } ^1J_{\text{C,P}}$ и $^2J_{\text{C,P}}$ в таком фрагменте. Учитывая сложный характер наблюдаемых мультиплетов в спектрах ЯМР ^{13}C , мы провели моделирование спектра ЯМР ^{13}C в программе gNMR 5.0, позволяющей осуществлять итерационный подбор спектральных параметров (рис. 28b). В результате расчета определены точные значения $\text{KCCB } ^1J_{\text{C,P}}$, $^2J_{\text{C,P}}$ и $^3J_{\text{P,P}}$, которые отличаются от измеряемых непосредственно из спектра и согласуются со значениями, ранее наблюдаемыми нами в рядах фосфинсульфидов.^[1169] Уменьшение интенсивности центральной компоненты в спектрах ЯМР ^{13}C вызвано изотопным сдвигом сигнала ЯМР ^{31}P атома фосфора, связанного с атомами углерода ^{13}C в рассматриваемой системе $\text{AA}'\text{XX}'$.

Отнесение сигналов ^1H и ^{13}C проведено с использованием 2М гетероядерных методов спектроскопии ЯМР HSQC и HMBC, которые подтверждают строение соединений.

В спектрах ЯМР ^{31}P соединений **126c,d** резонансы атомов фосфора представлены синглетами с химическими сдвигами характерными для третичных фосфинсульфидов.^[1169]

Для соединения **126f**, имеющего асимметрический атом углерода, наблюдается 4 линии в спектре ЯМР ^{31}P и появление дополнительных сигналов в спектре ЯМР ^{13}C .

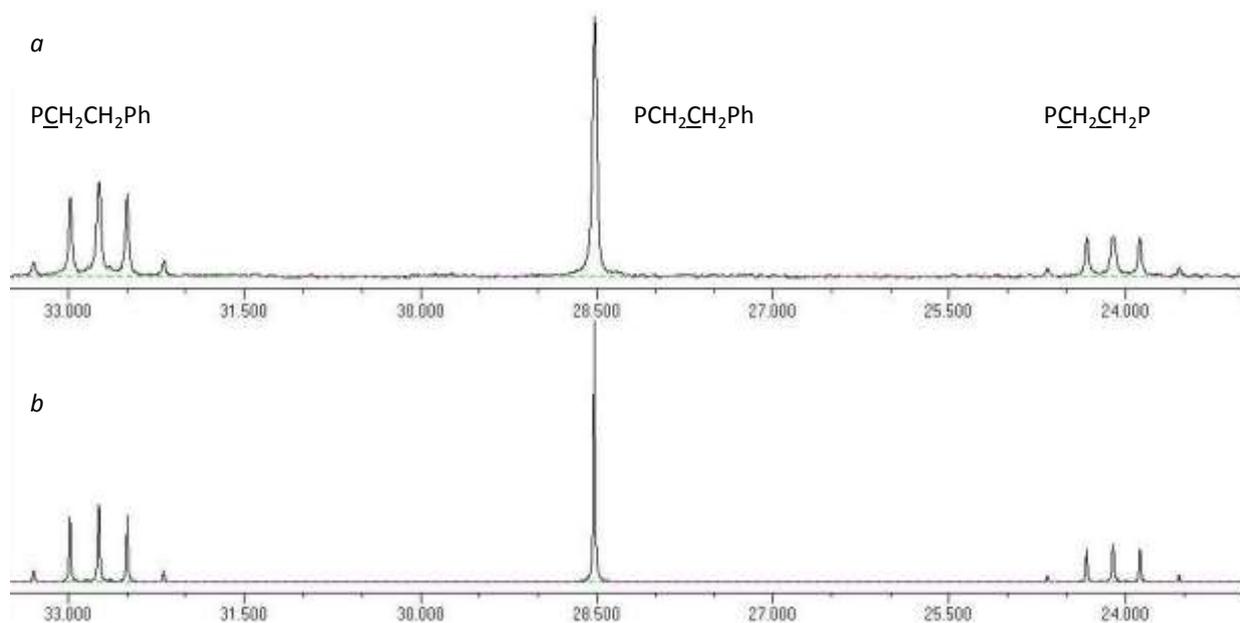


Рисунок 28. Фрагменты спектра ЯМР ^{13}C соединения **126c**: (а) экспериментальный; (б) моделированный.

Таким образом, нуклеофильное двойное α,β -присоединение вторичных фосфиноксидов и фосфинсульфидов к $\text{HC}\equiv\text{CH}$, $\text{MeC}\equiv\text{CH}$ и $\text{PhC}\equiv\text{CH}$, протекающее со 100%-ной экономией атомов, является общим подходом к синтезу дифосфиндихалькогенидов, включая соединения типа **126** с хиральным углеродным центром – перспективных полидентатных лигандов для дизайна металлокомплексных катализаторов, в том числе для асимметрического синтеза. Наличие в полученных дифосфиндихалькогенидах этиленового мостика между фосфорильными группами открывает реальные возможности для синтеза на их основе эффективных экстрагентов редких и благородных металлов, а также трансурановых элементов.

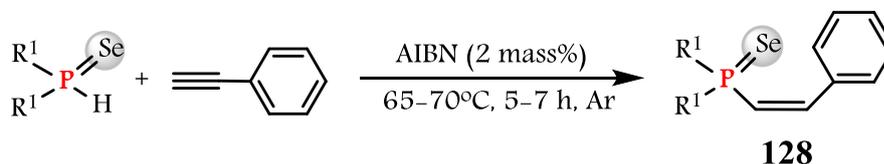
2.1.3.2.2. Реакции радикального присоединения вторичных фосфинселенидов к терминальным арилацетиленам

Стереоселективное присоединение разнообразных соединений к замещенным ацетиленам является предметом постоянного внимания сообщества синтетиков.^[432, 727, 823, 1170-1174] Предпринимается множество усилий, чтобы сделать это присоединение как можно более избирательным. Для достижения этой цели особенно продуктивным является применение катализаторов на основе переходных металлов.^[727, 823, 1170, 1172-1174] Однако надежный контроль стереоселективного присоединения к тройной связи все еще остается синтетической проблемой, и исследования в этой области расширяются. В многочисленных публикациях, касающихся этой важной проблемы, присоединение свободных радикалов к тройной связи все еще почти игнорируется, поскольку общепринятым считается, что такие процессы не являются стереоселективными. Среди редких исключений – недавнее краткое сообщение^[1175] о стереоселективном присоединении вторичных фосфинсульфидов к арил- и гетарилацетиленам. Это открытие побудило нас уделить больше внимания присоединению свободных радикалов к ацетиленам как потенциальному источнику изомерно чистых 1,2-замещенных алкенов. Поэтому мы изучили свободнорадикальное присоединение доступных^[672, 801, 1176] вторичных фосфинселенидов к ацетиленам. Помимо решения проблемы стереоселективности, которая может оказать влияние на широкие круги химиков-органиков, мы также преследовали прямую синтетическую цель – разработать кратчайший путь к новому семейству алкенилфосфинселенидов. Алкенилфосфинхалькогениды являются высокорекреационноспособными строительными блоками, которые легко взаимодействуют с различными нуклеофильными (амины,^[989, 1177-1180] тиолами,^[989] фосфинами^[1181-1185] и карбанионами^[1186-1187]) и другими^[1188-1192] реагентами с образованием функциональных фосфиновых халькогенидов. Последние широко применяются в качестве гемилабильных лигандов для разработки усовершенствованных катализаторов,^[1094, 1193-1195] антипиренов,^[243, 788-789, 1196-1197] экстрагентов редкоземельных и трансурановых элементов,^[683, 783-784] прекурсоров и координационных растворителей для синтеза проводящих наноматериалов.^[231, 785, 1198-1202]

Мы нашли, что в присутствии ДАК при 65°C (5–7 ч, б/р) вторичные фосфинселениды **84b**, **95d**, **127a,b** присоединяются к PhC≡CH (3-х кратный мольный избыток) давая анти-Марковниковские аддукты **128a-d** предпочтительно Z-конфигурации с 60–80% выходом (таблица 31).^[1203] За одним исключением одного наиболее объемного фосфинселенида **84b** (R = 4-^tBuC₆H₄CH₂CH₂), когда Z-селективность падает (содержание Z-изомера в реакционной смеси было 75%), очевидно из-за стерической компрессии. Не смотря на значительные различия в

структуре фосфинселенидов, никаких значительных эффектов заместителей на выход аддуктов не наблюдалось (выход варьировался 70–80%).

Таблица 31. Стереоселективное присоединение вторичных фосфинселенидов к фенилацетилену^а



№ оп.	PH-адденд	R ¹	t, h	Аддукт 128	Выход, %		Содержание Z-изомера ^г , %
					ЯМР ^б	Выделенный ^в	
1	127a	Ph	5	a	90	75	97
2	95d		5	b	86	70	91
3	84b		5	c	85	80	75
4	127b		7	d	75	60	95

а) Все эксперименты проведены в атмосфере аргона. Мольное соотношение реагентов R₂P(Se)H : Ph-C≡CH = 1 : 3.

б) Рассчитанный на основе ЯМР ³¹P спектров сырых продуктов.

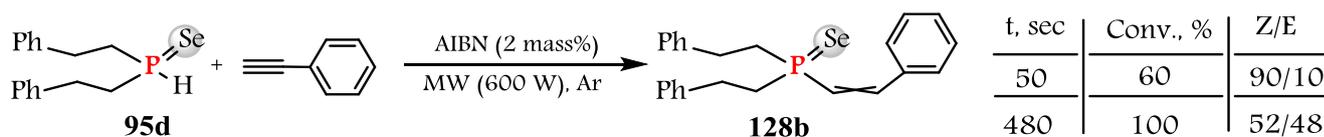
в) в зависимости от количества загруженного фосфина селенида, конверсия последнего = 100%.

г) Определено по спектрам ЯМР ³¹P неочищенных продуктов.

Только в случае соединения **127b** с 2-пиридилэтильными фрагментами выход уменьшался до 60% при более длительном времени (7 ч), что вероятно связано с низкой стабильностью этого PH-реагента и аддукта **128d**. Микроволновое облучение (600 Вт) реакционной смеси (эквимольное соотношение реагентов, ДАК, диоксан) значительно ускоряет реакцию: через 50 сек конверсия исходного фосфинселенида **95d** составляла 60% (ЯМР ³¹P), Z-селективность составила 90%. При более длительном микроволновом облучении (8 мин) была достигнута полная конверсия PH-адденда **95d** (выделенный выход аддукта **128b** составил 70%), хотя дополнительная селективность была потеряна (Z : E = 52 : 48), (схема 178).

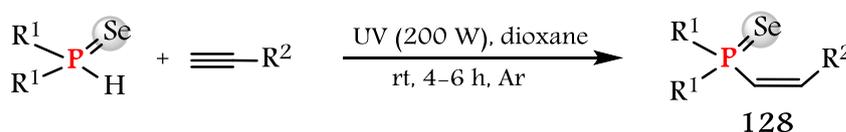
Было показано, что микроволновая активация облегчает как реакцию присоединения, так и Z/E-изомеризацию. Несмотря на этот недостаток, дополнительная микроволновая активация может быть успешно использована для свободнорадикального присоединения вторичных фосфинселенидов к ацетиленам, когда изомерный состав аддукта не имеет первостепенного значения.

Схема 178. Реакция фосфинселенида **95d** с фенилацетиленом при микроволновом облучении



То же самое справедливо и в случае инициирования ультрафиолетом реакции присоединения вторичных фосфинселенидов к ацетиленам, который оказался почти такими же эффективным, как и в случае инициирования ДАК. В этом случае выходы аддуктов колебались от 53 до 80%, а реакция продолжалась 4–6 ч. Однако, как и ожидалось, УФ-облучение вызывало быструю Z/E-изомеризацию аддуктов, и, следовательно, стереоселективность нарушалась (табл. 32).

Таблица 32. Присоединение вторичных фосфинселенидов к ацетиленам при УФ-инициировании^а



№ оп.	Адденд	R ²	t, h	Аддукт 128	Выход, %		Z : E ^г , %
					ЯМР ^б	Выделенный ^в	
1	127a	Ph	4	a	88	80	60 : 40
2	127a		4	e	60	53	60 : 40
3	95d		5	f	77	74	50 : 50
4	95d		6	g	65	60	35 : 65
5	84b	Ph	4	c	68	65	60 : 40

а) УФ облучение (200-W Hg), кварцевая ампула, растворитель – диоксан, Ar, мольное соотношение реагентов R₂P(Se)H : ацетилен = 1 : 1.

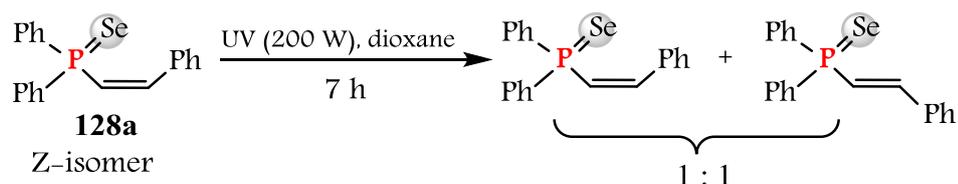
б) Рассчитано на основе ЯМР ³¹P спектров для неочищенных продуктов.

в) в зависимости от количества загруженного фосфина селенида, конверсия последнего составила 100%.

г) Определяют по спектрам ЯМР ³¹P неочищенных продуктов.

Легкая Z/E-изомеризация аддуктов под действием УФ-облучения была проиллюстрирована фотохимическим (тот же УФ-источник, 7 ч) превращением Z-аддукта **128a** (содержание Z-изомера 97%) в смесь Z- и E-изомеров при соотношении ~ 1 : 1 (схема 179).

Схема 179. *Z/E*-изомеризация аддуктов при УФ-облучении



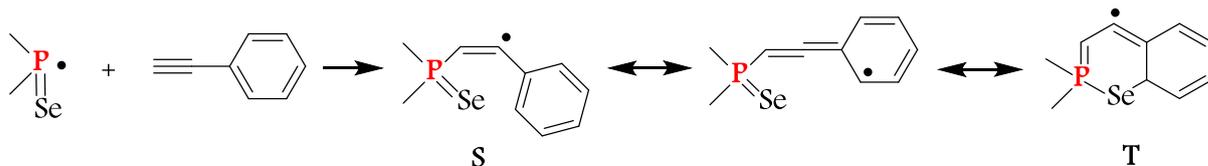
При сравнении выходов аддуктов в случае $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ (аддукт **128a**, выход 88%) и 2-нафтилацетилена (аддукт **128e**, выход 60%) можно сделать вывод, что стерические требования важны для фотохимического варианта присоединения (таблица 32).

Однако ключевой вклад в эффект заместителя в этой реакции принадлежит электронному и специфическому взаимодействию в промежуточном радикальном аддукте. Это следует из того факта, что алкины оказались практически неактивными в изучаемом присоединении. Например, в случае 1-гексина и фосфинселенида **95d** в вышеуказанных условиях (ДАК, 65–70 °С) конверсия адденда **95d** составляла только 14% (^{31}P ЯМР), хотя время реакции было в 2.4 раза длиннее (12 ч). Другой замещенный алкин, 2-пропин-1-ол (адденд **95d**, ДАК, 65–70 °С, 25 ч или ультрафиолетовое облучение, 20 ч), оказался полностью неактивным в этом процессе присоединения.

Таким образом, это ароматические или гетероароматические заместители при тройной связи делают присоединение как возможным, так и стереоселективным.

Сильное активационное влияние ароматических и гетероароматических заместителей на скорость и стереоселективность присоединения может быть рационализировано следующим образом (схема 180): исходный радикал-аддукт **S** способен стабилизироваться электронным взаимодействием с соседним ароматическим (или гетероароматическим) кольцом для распределения радикального центра по ароматической системе. Дальнейшее межпространственное спиновое взаимодействие с $\text{P}=\text{Se}$ фрагментом закрывается в 6-членный кольцевой радикал **T**. Такое внутримолекулярное одноэлектронное связывание должно гарантировать формироваться заместителям аддуктов в цис (*Z*) положении.

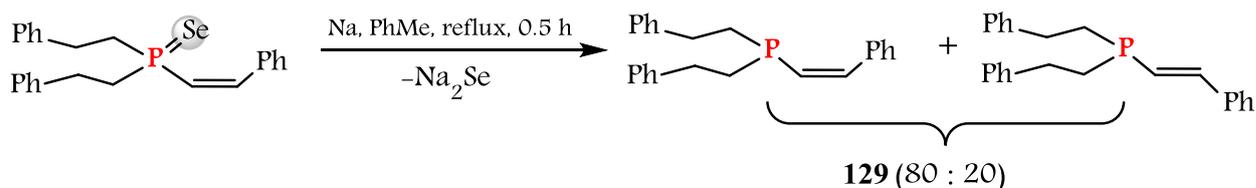
Схема 180.



Уместно отметить, что вторичные фосфины проявляют низкую реакционную способность в реакциях радикального присоединения к тройной связи. Например, нагревание

(65–70°C, 5 ч) бис(2-фенилэтил)фосфина (**95a**) с фенилацетиленом в присутствии ДАК дает фосфин **129** с выходом 12%, конверсия исходного фосфина составляет 15% (ЯМР ^{31}P). В то же время нам удалось получить фосфин **129** (в виде смеси Z : E = 80 : 20) с почти количественным выходом путем восстановления Z-изомера соответствующего фосфинселенида **128b** металлическим натрием в толуоле (110°C, 0.5 ч). (Схема 181).

Схема 181.



Таким образом, было обнаружено легкое стереоселективное свободнорадикальное присоединение доступных вторичных фосфинселенидов к ароматическим и гетероароматическим ацетиленам. Наблюдается специфический эффект ароматического заместителя в ацетилене, который облегчает реакцию и фиксирует Z-конфигурацию аддуктов. Представленные результаты способствуют фундаментальной и синтетической химии фосфора, селена и ацетиленов, в частности, к контролю селективности присоединения к ацетиленам. Изученная реакция прокладывает короткий путь к редкому семейству изомерно чистых алкенов, несущих фосфинселенидный и ароматические (или гетероароматические) заместители, мощные строительные блоки для органического и элементоорганического синтеза.

2.1.3.3. Реакции присоединения к С=О группе

2.1.3.3.1. Реакции присоединения вторичных фосфинхалькогенидов к 4- и 5-пиразолкарбальдегидам

Гибридные молекулы, содержащие пиразольный цикл и фосфиновые или фосфинхалькогенидные фрагменты, представляют собой привлекательные объекты для медицины, координационной химии, тонкого органического синтеза и современных материалов. Об этом свидетельствует недавний всеобъемлющий обзор^[1204] синтеза фосфорилированных 3(5)-пиразолов, а также другие современные обзоры химии фосфорсодержащих пиразолов.^[1205] Во всех этих и других подобных публикациях подчеркивается широкое применение фосфорилированных пиразолов как фармацевтических агентов,^[1206-1210] лигандов для различных металлокомплексов и как компонентов для оптоэлектроники. Стоит упомянуть: антибиотики,^[1211-1214] антагонисты липид-белковых взаимодействий,^[1215-1216] негидролизуемый аналог фосфогистидина (миметики), используемый в качестве гаптенa для производства фосфогистидиновых антител,^[1217] предшественники цитотоксических^[1218] и противогрибковых^[1219] лекарственных средств, пестициды, ветеринарные препараты, гибридизирующих агентов при производстве гибридной пшеницы (*Triticum aestivum*) и других культур. Комплексы Pt, Pd и Cu фосфорилированных пиразолов цитотоксичны в отношении лейкемии^[1220] и меланомы.^[1221] В вышеупомянутых обзорах фосфорилированные пиразолы также упоминались как средства против опухолей, рака, анемии, бактериальных, микробных, грибково-спровоцированных заболеваний. Сегодня особое внимание уделяется пиразольным комплексам с лантаноидами (в частности, Eu и Tb) как перспективным кандидатам для оптоэлектроники с чрезвычайно низким энергопотреблением (OLED, дисплеи и т. д. и т. п.).^[1222] В наиболее известных фосфорилированных пиразолах гетероциклическое кольцо непосредственно связано с атомом фосфора. В то же время родственные соединения, в которых пиразольные и фосфорные аналоги разделены одним углеродным спейсером, менее изучены. Среди синтетических методов их получения: (i) реакция 3(5)-хлорметилпиразола с дифенилфосфидом лития;^[1223] (ii) присоединение диарилфосфиноксидов к 4-бензилиденпиразол-5-онам;^[1224] (iii) присоединение пиразола к (2-ацилвинил)(дифенил)фосфиноксиду (только один пример); и (iv) реакция фосфорилированных дикетонов с гидразинами.

Между тем, фосфонилметил- или халькогенофосфорилметил пиразолы, особенно имеющие функциональные группы в метиленовом спейсере, открывают дополнительные возможности для координационной химии и для поиска новых каталитически активных комплексов, а также оптоэлектронных материалов. Эти возможности связаны как с увеличением

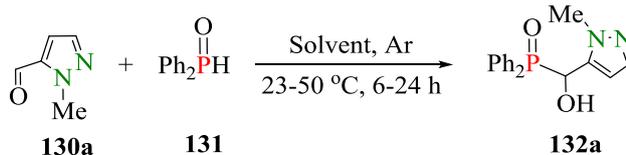
размера кольца, так и с вероятным участием функциональных групп в комплексообразовании. Одним из удобных методов синтеза подобных соединений может быть реакция присоединения вторичных фосфинхалькогенидов к (H)C=O-группе.

Задача состояла в том, чтобы выбрать реакцию, которая бы соответствовала современным требованиям. синтетические требования. Чтобы решить эту проблему, мы выбрали реакцию между 4- или 5-пиразолкарбальдегидами **130a-d** и доступными вторичными фосфинхалькогенидами. Мы начали оптимизацию синтеза, используя в качестве эталонной реакции взаимодействие 1-метил-5-пиразолкарбальдегида (**130a**) с Ph₂P(O)H (**131**), которое привело к фосфорилгидроксиметилпиразолу **132a** (таблица 33).

После серии экспериментов с пиразолом **130a** и дифенилфосфиноксидом в качестве эталонной реакции мы действительно нашли подходящие условия для синтеза фосфорилгидроксиметилпиразола **132a** (таблица 33). Завершение реакции контролировали с помощью ЯМР ³¹P путем замены сигнала при 19 м.д. (Ph₂P(O)H) сигналом при ~ 30 м.д. (аддукт **132a**). Наилучшие параметры для исследуемой реакции были следующие: молярное соотношение реагентов **130a** : **131** = 1.05 : 1, толуол, 45-50°C, 6 ч; выход достигает 95% (таблица 33, оп. 4).

Хотя реакция может протекать при комнатной температуре (оп. 1 и 2), но она занимает больше времени (8-24 часа) с более низкими выходами аддукта: 80% за 8 часов (оп. 2) и 65% за 24 ч в оп. 1 (без растворителя). Положительный эффект растворителя (см. оп. 1 и 4) связан с разбавлением реакционной смеси. В противном случае (в условиях отсутствия растворителя) быстро образовывался осадок аддукта **132a**, что препятствовало смешиванию. Для апротонных растворителей, таких как бензол, толуол, ТГФ, 1,4-диоксан (оп. 4-7), какого-либо специфического эффекта растворителя не наблюдалось, выход лишь незначительно снижался (при переходе от толуола к 1,4-диоксану). Однако в EtOH реакция резко замедлилась: конверсия реагента **131** и выход аддукта **132a** в течение 12 часов (45-50°C) составляли всего около 10% (мониторинг ЯМР ³¹P, оп. 8).

Интересно, что небольшой избыток пиразолкарбальдегида способствует реакции, увеличивая выход аддукта почти до количественного. Фактически, реакция практически чистая: никаких других сигналов, кроме исходных фосфинхалькогенидов и аддукта, в спектрах ЯМР ³¹P реакционной смеси не наблюдалось. Синтез можно легко масштабировать. Действительно, когда загрузка реагента была увеличена в 5 раз, выход целевого продукта остался неизменным (95%, таблица 33, оп. 9).

Таблица 33. Оптимизация условий реакции *N*-метилпиразол-5-карбальдегида с Ph₂P(O)H^a

№ опыта	Молярное соотношение 130a : 131	Растворитель	T, °C	t, ч	Выход 132a , %
1	1 : 1	нет	23–25	24	65
2	1 : 1	PhMe	23–25	8	80
3	1 : 1	PhMe	45–50	6	90
4	1.05 : 1	PhMe	45–50	6	95
5	1.05 : 1	PhH	45–50	6	94
6	1.05 : 1	ТГФ	45–50	6	93
7	1.05 : 1	диоксан	45–50	6	90
8	1.05 : 1	EtOH	45–50	12	~10 ^b
9 ^в	1.05 : 1	PhMe/CH ₂ Cl ₂	45–50	8	95

а) Реагенты: пиразолкарбальдегид **130a** (1–1.05 ммоль), Ph₂P(O)H (1 ммоль), растворитель (2 мл).

б) Выход рассчитан на основании ЯМР ³¹P.

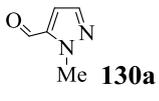
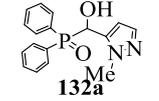
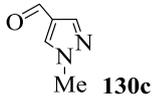
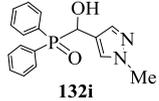
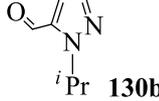
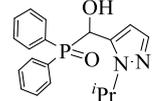
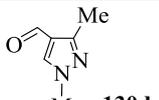
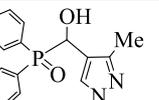
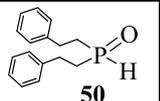
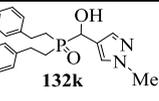
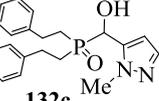
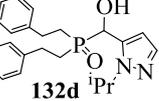
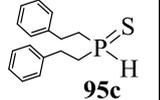
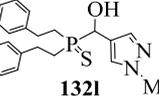
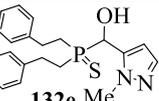
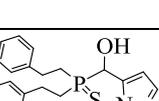
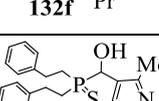
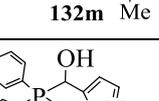
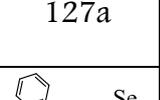
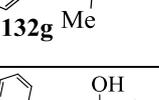
в) пиразолкарбальдегид **130a** (5.25 ммоль) и Ph₂P(O)H (5 ммоль) в PhMe (15 мл) перемешивали в течение 6 ч (45–50°C), затем CH₂Cl₂ (2 мл) добавлялся, и полученный раствор перемешивался при 45–50 °C в течение 2 ч.

Чтобы еще больше расширить синтетическое применение этого эффективного протокола и определить субстратный охват, мы изучили реакцию различных пиразолкарбальдегидов с серией вторичных фосфинхалькогенидов (таблица 34).

Как видно, синтез отлично переносит пиразолкарбальдегиды **130a–d**, а также вторичные фосфинхалькогениды **50**, **95c,d**, **127a**, **131** включая оксиды, сульфиды и селениды, имеющие как фенильные, так и фенилэтильные заместители. Выходы целевых продуктов составляли 78–95%. Фактически, как показано выше, присоединение носит количественный характер. Некоторые потери выходов связаны с процедурой выделения, которая включает осаждение сырого продукта из раствора CHCl₃ в *n*-гексан, когда незначительные количества аддуктов остаются в маточном растворе. Скорость реакции (продолжительность процесса) и, в меньшей степени, выход целевых продуктов заметно зависят от электронных и стерических свойств обоих реагентов.

Как и ожидалось, согласно литературным данным,^[1225] вторичные фосфиноксиды, как обладающие более высокой нуклеофильностью, оказались более реакционноспособными, чем

Таблица 34. Халькогенофосфорилгидроксиметилпиразолы из пиразолилкарбальдегидов и вторичных фосфинхалькогенидов^a

№ опыта	Карбальдегид	R ₂ P(X)H	T, °C	t, ч	Аддукт 132	Выход, %
1	 130a	Ph ₂ P(O)H 131	23-25	8	 132a	93
2			45-50	6		95
3	 130c	131	23-25	12	 132i	90
4			45-50	6		90
5	 130b	131	23-25	6	 132b	93
6	 130d	131	45-50	12	 132j	90
7	130c	 50	45-50	90	 132k	78
8	130a	50	45-50	15	 132c	93
9	130b	50	45-50	13	 132d	92
10	130c	 95c	45-50	65	 132l	90
11	130a	95c	45-50	94	 132e	92
12	130b	95c	45-50	91	 132f	87
13	130d	95c	45-50	94	 132m	85
14 ⁶	130a	Ph ₂ P(Se)H 127a	23-25	10	 132g	80
15	130a	 95d	23-25	25	 132h	10
16 ⁶			45-50	10		89

а) Реакционные условия: альдегид (1.05 ммоль), вторичный фосфинхалькогенид (1.0 ммоль), перемешивание в инертной атмосфере в толуоле (2 мл).

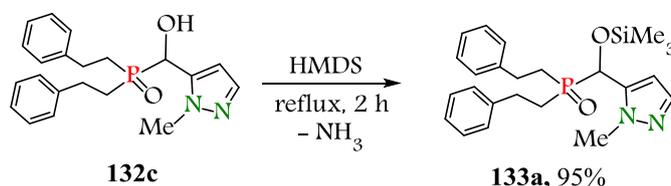
б) В оп. 14 и 16 бис(диорганоселенофосфорил)селениды ($R_2PSe)_2Se$ (где $R = Ph, (CH_2)_2Ph$) образуются с выходами 12% и 5% соответственно.

их соответствующие серные и селеновые аналоги. Когда дифенилфосфиноксид реагирует с карбальдегидом **130a** при комнатной температуре и реакция длилась 8 часов с выходом аддукта 93%, в то время как процесс с соответствующим селенидом **127a** потребовал 10 часов, и выход аддукта упал до 80% (таблица 34, оп. 1 и 14). Стерические эффекты заместителей в фосфинхалькогенидах ярко проявляются при сравнении присоединения дифенил- и бис(2-фенилэтил)фосфиноксидов к пиразолкарбальдегиду **130a**: в первом случае реакция протекает в 2.5 раза быстрее (6 и 15 ч соответственно) и выход продукта немного выше (таблица 34, оп. 2 и 8). Это, вероятно, является результатом стерического экранирования связи P-H двумя объемными 2-фенилэтильными заместителями (по сравнению с заместителем Ph), что снижает активность фосфиноксида **50**. Подобное замедление изучаемого присоединения наблюдается для соответствующих фосфинселенидов **127a** и **95d** (таблица 34, оп. 14 и 15).

Структуры халькогенофосфорилгидроксиметилпиразолов подтверждены данными многоядерной спектроскопии ЯМР 1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P , ^{77}Se и элементного микроанализа. Полученные халькогенофосфорилгидроксиметилпиразолы **132** являются перспективными строительными блоками для органического синтеза.

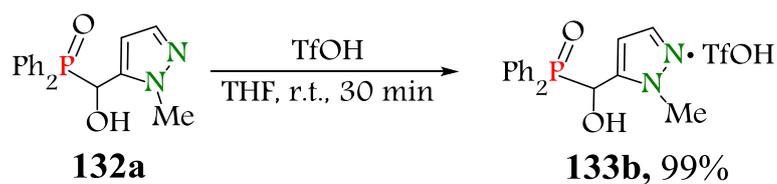
Стерические и электронные требования, а также химическое сродство халькогенофосфорилгидроксиметилпиразолов в качестве перспективных лигандов легко и разнообразно модифицируются с использованием гидроксильной функции метиленового спейсера, что подтверждается количественным силилированием аддукта **132c** гексаметилдисилазаном (схема 182).

Схема 182. Синтез ТМС-производного **133a** пиразола **132c**



Фармакофорные свойства пиразольного аналога и его биодоступность через мембранный транспорт могут быть легко улучшены путем образования солей с различными кислотами, как показано на схеме 2 для аддукта **132a** и трифторметансульфо кислоты (TfOH).

Схема 182. Синтез трифлата **133b** из пиразола **132a** и TfOH



В заключение следует отметить, что целесообразный одnoreакторный экономичный высокопроизводительный синтез нового семейства пиразол-фосфинхалькогенидных ансамблей, разделенных одним функционализированным углеродом (гидроксиметиленом) спейсером, был разработан на основе легкого присоединения доступных вторичных фосфинхалькогенидов без использования катализатора (оксиды, сульфиды и селениды) к 4- и 5-пиразолкарбальдегидам. Синтезированные соединения представляют собой новые перспективные лиганды и прекурсоры для создания лекарственных препаратов и перспективных материалов, в частности, оптоэлектроники с чрезвычайно низким энергопотреблением.

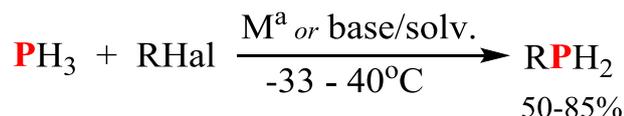
2.2. Реакции замещения для органилгалогенидов и Р-Н соединений

2.2.1. Фосфин(PH₃) в реакциях нуклеофильного замещения

Из научной литературы известно, что MeCl взаимодействует с PH₃ (1:1) на активном углероде при 280 и 325°C и дает в основном MePH₂ (выход 25 и 29%). При мольном соотношении 10:1 получаются Me₂PH и Me₃P (выходы 16 и 6%). Добавление Me₃N к смеси MeCl/PH₃ (1.2:1) при 300°C дает MePH₂ (N = 39%), Me₂PH (ca. 20%), Me₃P (9%) и Me₄PCl (ca. 19%).

Достаточно легко протекает алкилирование фосфина в системе щелочной (щелочно-земельный) металл/жидкий аммиак или PhLi, BuLi, Ph₃CNa, что стало удобным для получения первичных фосфинов с высоким выходом. Интересно, что в этой системе не только функциональные алкил-, но и арилгалогениды способны на реакцию с PH₃ (схема 184).^[1226-1236] Однако данный подход не используется для синтеза вторичных фосфинов, из-за трудности образования дизамещенных металлопроизводных при металлизации PH₃.

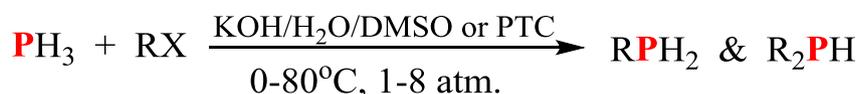
Схема 184.



M^a = Li, Na, K, Ca; base = PhLi, BuLi, Ph₃CNa
 solv. = NH₃(liq), HMPA, Et₂O
 R = Alk, All, CH₂CH₂NR₂, AlkCOOH, Ph, Ar;
 Hal = Cl, Br, I

Однако наиболее удобным оказалось алкилировать фосфин в системе aq. KOH(конс.)/DMSO или условиях МФК при нормальных условиях или повышенном давлении в основном приводящее к первичным и/или вторичным фосфинам.^[208, 767, 1237-1240]

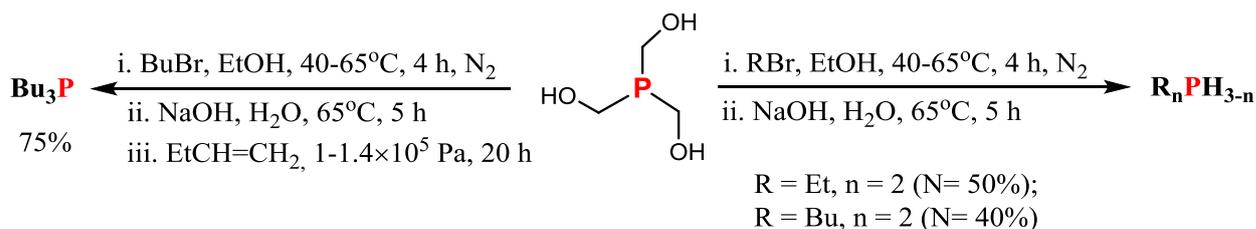
Схема 185.



R = Me, Et, Bu, s-Bu, C₁₆H₃₃, All, Bn, Me₂NCH₂CH₂, 2-PyCH₂CH₂, Ph₂PCH₂;
 Hal = Cl, Br

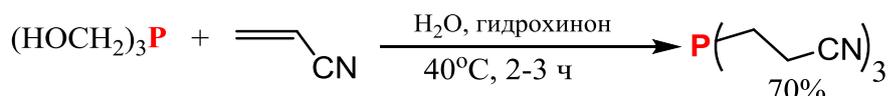
Еще одна необычная на первый взгляд реакция заключается во взаимодействии трис(гидроксиметил)фосфина с алкилгалогенидами в присутствии водной щелочи. Трис(гидроксиметил)фосфин является здесь, скорее всего, скрытым (тайным) поставщиком PH₃, который образуется при нагревании первого с основанием, хотя авторы полагают, что здесь идет постепенное замещение гидроксиметильных групп на алкильную.^[1241]

Схема 186.



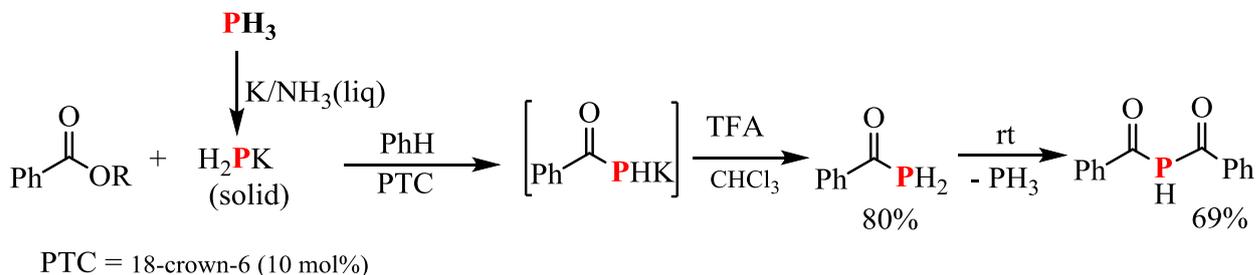
Подобная реакция трис(гидроксиметил)фосфина может проходить и в воде с активированными алкенами:^[52, 1242]

Схема 187.



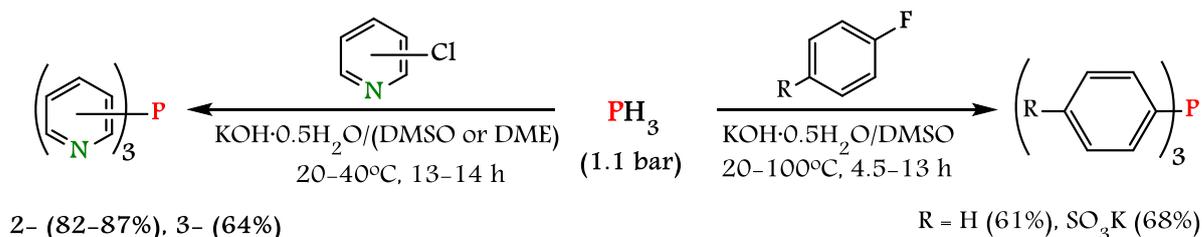
Фосфин в условиях межфазного катализа (тв-ж), в виде фосфида калия, способен реагировать с ароматическими сложными эфирами (# алкил- или арилбензоаты) в присутствии катализатора МФК* (18-краун-6) давая за 72 ч бензоилфосфин (80%), который однако оказался нестабильным при комнатной температуре в чистом виде и разлагается за 6 ч до вторичного фосфина.^[1243]

Схема 188.



В промышленной энциклопедии^[1244] сообщается, что триарилфосфины не могут быть получены из PH_3 , однако далее мы увидим, что это не так. Stelzer O. нашел, что можно фосфинировать фторбензолы и хлорпиридины фосфином в системе KOH/DMSO (or DME).^[490, 1245]

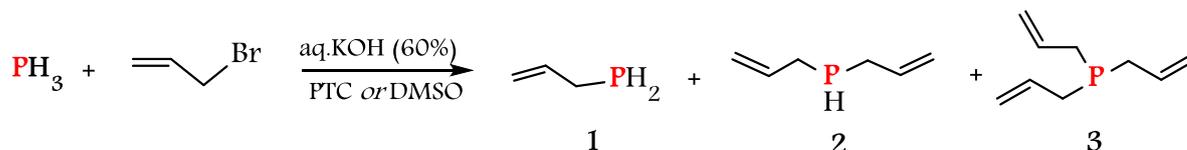
Схема 189.



2.2.1.1. Фосфин в реакциях с аллилгалогенидами

Фосфин, генерируемый отдельно из красного фосфора и КОН в водно-диоксановой среде, реагирует с аллилбромидом при комнатной температуре в системе 60%-ный водный раствор КОН/диоксан, образуя смесь (пропен-2-ил)фосфина (1), ди(пропен-2-ил)фосфин (2) и три(пропен-2-ил)фосфина (3) с низким общим выходом до 2%. Проведение этой реакции в системе КОН – ДМСО приводит к образованию смеси фосфинов XI и XII с суммарным выходом до 14%, которые окисляются при выделении из реакционной смеси до соответствующих фосфиноксидов.

Схема 146.

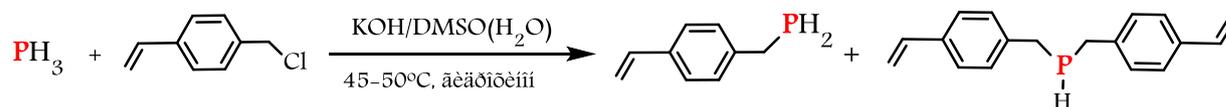


Получение из фосфина и аллилгалогенидов аллилфосфинов протекает через первоначальное образование фосфид-анионов из фосфина под действием основания (см. общую схему 3).

2.2.1.2. Фосфин в реакциях с 4-винилбензилхлоридом

Реакция PH_3 с 4-винилбензилхлоридом в системе аq.КОН(60%)/ДМСО при 45–50°C протекает преимущественно с образованием первичных и вторичных фосфинов и их оксидов. Поскольку 4-винилбензилхлорид – это бифункциональный электрофил, то реакция возможна как по атому хлора, так и по винильной группе. В результате в такой суперосновной системе как КОН/ДМСО получается смесь всевозможных продуктов, которые затрудняют выделение основных продуктов реакции. Очень часто эти реакции сопровождаются образованием больших количеств полимерных продуктов.

Схема 190.

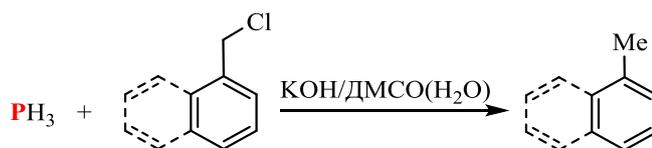


2.2.2. Фосфин в реакциях радикально-нуклеофильного замещения ($S_{RN}1$)

2.2.2.1. Фосфин в реакциях с органилгалогенидами бензильного ряда

При пропускании PH_3/H_2 смеси через раствор 1-хлорметилнафталина в гетерогенной системе $\text{KOH}/\text{DMCO}(\text{H}_2\text{O})$ при $85\text{--}90^\circ\text{C}$ приводит практически к полному восстановлению данного субстрата до 1-метилнафталина (выход 77%, [схема 191](#)) вместо его фосфинирования (фосфиновые кислоты были выделены с суммарным выходом 5–6%).^[1246]

Схема 191.



Механизм данной реакции точно такой же, как и в случае 1-бромнафталина ([см. раздел I.1.2](#)).

В случае же использования в данном процессе бензилхлорида, то продукт восстановления в тех же самых условиях образуется только с выходом 27%, тогда как процесс фосфинирования начинает превалировать (суммарный выход первичного и вторичного фосфинов составляет 38%). Это связано с тем, что для нафталинов более характерны уже процессы с участием переноса электронов (что не редко приводит к побочным процессам восстановления), тогда как для бензолов более характерны реакции нуклеофильного замещения.

2.2.2.2. Фосфин в реакциях с 1-галогеннафталинами

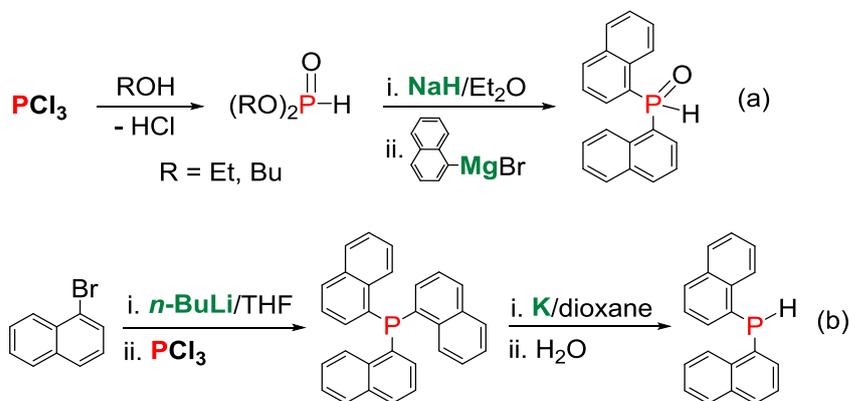
2.2.2.2.1. 1-Бромнафталин

Органические фосфины и фосфиноксиды, содержащие стерически затрудненные заместители, например нафтильные фрагменты, являются отличными лигандами для металлокомплексных катализаторов, индуцирующих многие типы превращений.^[1247–1256] Таким образом, ди(1-нафтил)фосфин и его оксид имеют особое значение как строительный блок^[1257–1258] для создания люминесцентных материалов,^[1259] бидентатных,^[1260–1265] асимметричных^[1266–1274] и специальных триподальных лигандов.^[1275–1276] Последние используются в качестве катализаторов и сокатализаторов для асимметричного гидрирования,^[1272, 1277] гидроформилирования,^[1278] алкилирования,^[1279–1281] в реакции Дильса-Альдера,^[1276] а также для полимеризации алкенов.^[1282] Кроме того, ди(1-нафтил)фосфиноксид был заявлен как стабилизатор наночастиц.^[1283–1284] В свою очередь, три(1-нафтил)фосфин применяли для получения комплексов,^[509, 511, 526, 1285–1287] демонстрирующих высокую каталитическую

активность в реакциях кросс-сочетания,^[518, 1288-1294] синтеза диарилкетонов^[518] и спиртов,^[520, 1295] гидрирования,^[521-522, 1296-1298] циклизации,^[524, 1299-1300] и реакции восстановления,^[525] а также для дизайна комплексов, имеющих интенсивную долгоживущую люминесценцию и фотолюминесценцию.^[526, 1286]

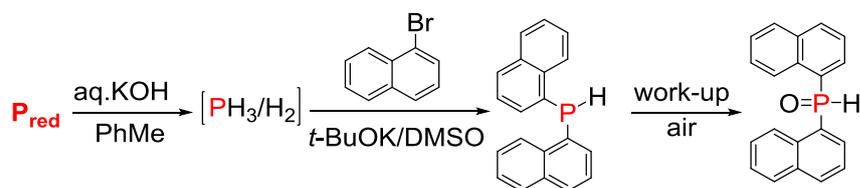
Однако традиционный синтез громоздких нафтилфосфинов, включая ди(1-нафтил)фосфин и его оксид, является многоступенчатым, трудоемким и требует высокоагрессивных галогенидов фосфора и легковоспламеняющихся металлоорганических реагентов.^[1259, 1268, 1278, 1301-1306] Например, эти реакции обычно включают в себя либо $\text{PCl}_3/n\text{-BuLi}$ (или реагенты Гриньяра) (схема 192a, b) или расщепление три(1-нафтил)фосфина щелочными металлами (схема 192b).

Схема 192. Синтез ди(1-нафтил)фосфина и его оксида



Здесь мы описываем удобный синтез ди(1-нафтил)фосфина и его оксида из 1-бромнафталины и фосфина (PH_3) в системе $t\text{-BuOK/DMSO}$ (схема 193).

Схема 193.



Фосфин представляет собой промышленный хвостовой газ^[756, 1307] при производстве желтого фосфора^[1307] и может служить дешевым источником фосфора, поэтому поиск его использования весьма перспективен. В настоящее время известно, что большая часть хвостового газа от производства P_4 сжигается и выбрасывается в окружающую среду, загрязняя ее. Здесь мы попытались преобразовать токсичный PH_3 в коммерчески важный третичный фосфиновый лиганд. В качестве источника фосфина была использована его смесь с водородом, образующимся из красного фосфора и 60–70% водной щелочи в отдельной колбе, и далее

используется без выделения и очистки. Следует подчеркнуть, что смесь PH_3/H_2 оказалась легка в обращении и использовании. Важно, что PH_3/H_2 образуется и направляется в реакционную смесь только по требованию, то есть дозированным потоком, который немедленно прекращается после завершения реакции, что гарантирует достаточную безопасность (рис. 18).

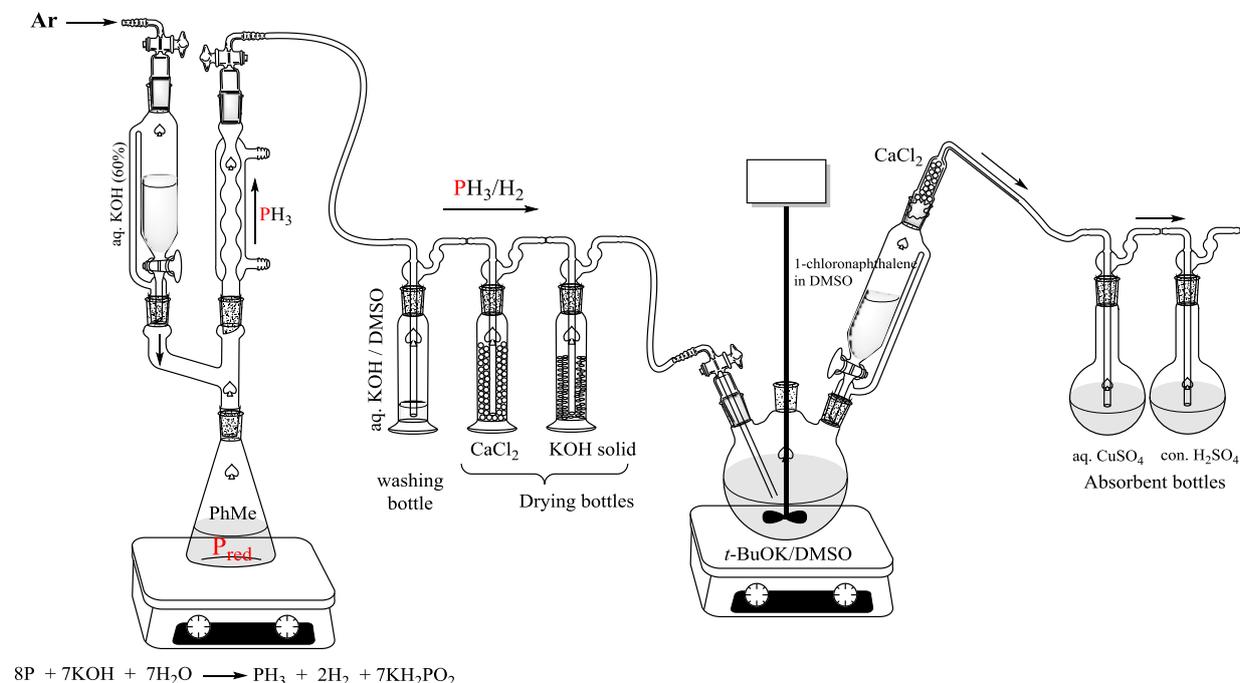
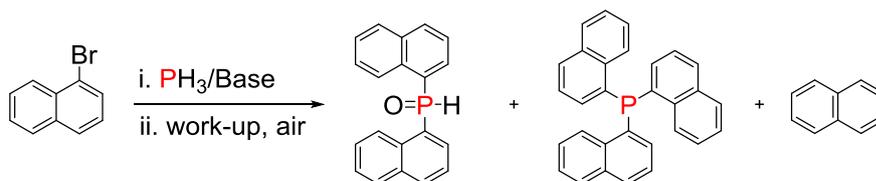


Рисунок 29. Лабораторная установка для синтеза PH_3/H_2 смеси.

Кроме того, J.-L. Montchamp и его сотрудники синтезировали фосфорорганические производные нафталина без PCl_3 из доступных реагентов (гипофосфит анилина и BrNp или TfONp) с помощью катализируемой палладием реакции кросс-сочетания.^[970, 1308-1309]

В литературе отсутствуют данные о реакции 1-бромнафталина с фосфином. Известно, что 1-бромнафталин взаимодействует с $t\text{-BuOK}/\text{DMF}$ с образованием нафталина, 1- и 2-метилнафталинов, 1,2-диметилнафталинов, 1- и 2-трет-бутоксинафталинов, бинафталинов, бинафтиловых эфиров, нафтолов и метилмеркаптонафтолов.^[1310]

Наши эксперименты показали, что фосфин реагирует с 1-бромнафталином (1-BrNp) под действием суперосновной каталитической системы, такой как $t\text{-BuOK}/\text{DMF}$, $t\text{-BuONa}/\text{DMF}$ и KOH/DMF при нагревании ($60\text{--}80^\circ\text{C}$, 2.5–6 ч, аргон), давая ди(1-нафтил)фосфин ($1\text{-Np}_2\text{PH}$), который избирательно окисляется в процессе его выделения на воздухе до ди(1-нафтил)фосфиноксида ($1\text{-Np}_2\text{P(O)H}$). В изученных условиях образуются также три(1-нафтил)фосфин ($1\text{-Np}_3\text{P}$) и нафталин (NpH) (таблица 35).

Таблица 35. Оптимизация условий реакции фосфина с 1-бромнафталином^a

№ оп.	Супероснование	T, °C	T, h	Выход продуктов, % ^b			Конверсия 1-BrNp (%)
				1-Np ₂ P(O)H	1-Np ₃ P	NpH	
1	<i>t</i> -BuOK/DMSO	70	4	45	23	27	91
2	<i>t</i> -BuOK/DMSO	60	4	35	9.3	19	86
3 ^c	<i>t</i> -BuOK/DMSO	65–70	2.5	39	4	32	90
4 ^{de}	<i>t</i> -BuOK/DMSO	80	4	19	26	23	99
5 ^e	<i>t</i> -BuONa/DMSO	60	6	38	16	9.2	99
6 ^e	<i>t</i> -BuONa/DMSO	70	2.5	35	8.4	28	88
7	KOH/DMSO	65–70	4	4	2.5	28	53
8	KOH/DMSO	60	5	0	1.5	23	30
9 ^f	<i>t</i> -BuOK/DMSO	60	2.5	7	7	27	86

^a Условия реакции для оп. 1-6, 9: 1-BrNp (48.3 ммоль), *t*-BuOK или *t*-BuONa (72.5 ммоль), DMSO (80 мл); для оп. 7 и 8: BrNp (48.3 ммоль), KOH (178.5 ммоль), DMSO (40-50 мл).

^b Выход рассчитан с учетом конверсии 1-BrNp.

^c использовали 120 мл DMSO.

^d структурные изомеры фосфинов также образуются.

^e Большие количества нерастворимых полифосфинов также образуются.

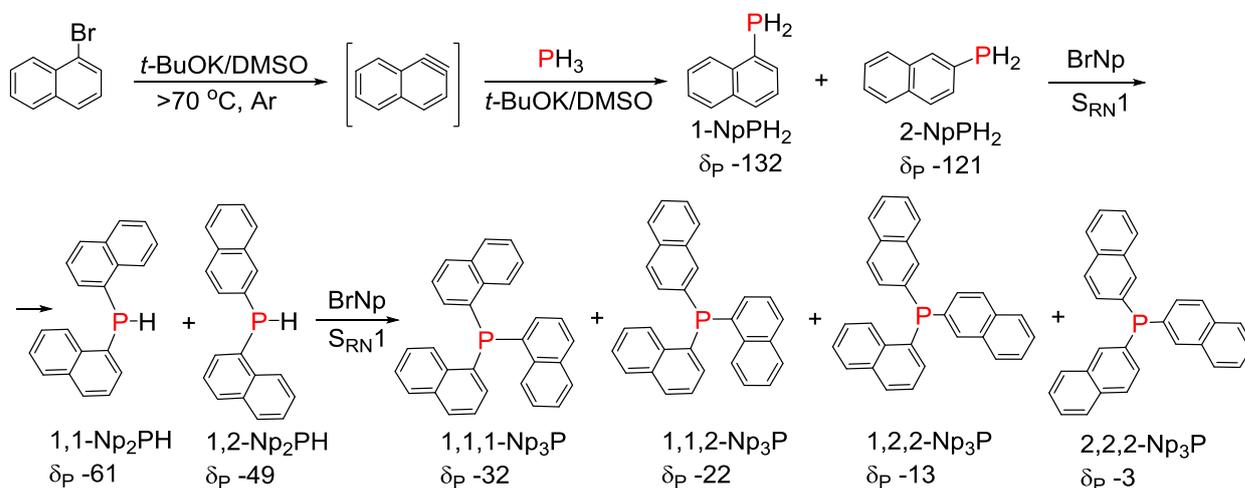
^f TEMPO (10 mol%) добавлен.

Стоит отметить, что BrNp медленно добавляют по каплям к системе $\text{PH}_3/t\text{-BuOK/DMSO}$, чтобы избежать исчерпывающего арилирования фосфина. Умеренные выходы 1-Np₂PH (до 45%) достигаются с использованием сверхосновной системы *t*-BuOK/DMSO и нагревания реагентов при 60–70°C в течение 2.5–4 ч (табл. 35, опыты 1–3).

В этих экспериментах 1-нафтилфосфиноксид 1-NpP(O)H₂, 1,2-динафтилфосфин (1,2-Np₂PH) и 1,1,2-тринафтилфосфин (1,1,2-Np₃P) обнаруживаются в небольших количествах (данные ЯМР, см. Схема 194). При более высокой температуре (80°C) выход фосфинов 1,2-Np₂PH, 1,1,2-Np₃P и 1,2,2-Np₃P увеличивается (~ 5–10%). В этих условиях также наблюдается образование полинафталинов (таблица 35, опыт 4, см. также Экспериментальную часть).

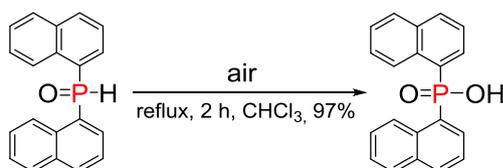
Последние также образуются при использовании суперосновной системы $t\text{-BuONa/DMSO}$ (таблица 35, оп. 5, 6).

Схема 194. Наиболее Вероятный путь образования Np_2PH - и Np_3P -изомеров при $80\text{--}90^\circ\text{C}$ через $\text{S}_{\text{RN}}1$ механизм.



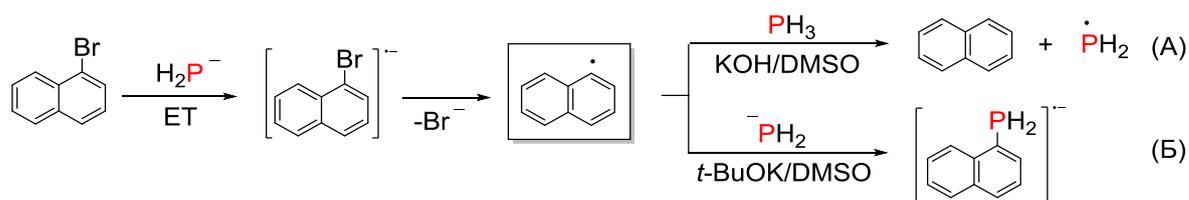
Примечательно, что целевой $1\text{-Np}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ легко окисляется кислородом воздуха при нагревании ($50\text{--}70^\circ\text{C}$) в органических растворителях, давая практически количественно ди(1-нафтил)фосфиновую кислоту, эффективный лиганд и строительный блок в органической химии (схема 195).^{[1271, 1273] [1280, 1311-1319]}

Схема 195. Окисление ди(1-нафтил)фосфинооксида



Система $\text{PH}_3/\text{KOH/DMSO}$ оказывается неэффективной для фосфинирования 1-BrNp , при прочих равных условиях (Таблица 35, опыты 7 и 8). Вероятно, это связано с крайне низкой растворимостью KOH в DMSO ($13\text{ мг}/100\text{ мл DMSO}$),^[1320] что приводит к низкой концентрации фосфид-аниона (PH_2^-). Поэтому конкуренцию за радикал нафтилина выигрывает молекулярный PH_3 : его реакция с нафталиновым радикалом дает нейтральный нафталин за счет отрыва атома водорода. В этом случае нафталин становится основным продуктом реакции (схема 196, путь А).

Схема 196. Два варианта взаимодействия радикал нафтилина с PH_3 в различных суперосновных системах.



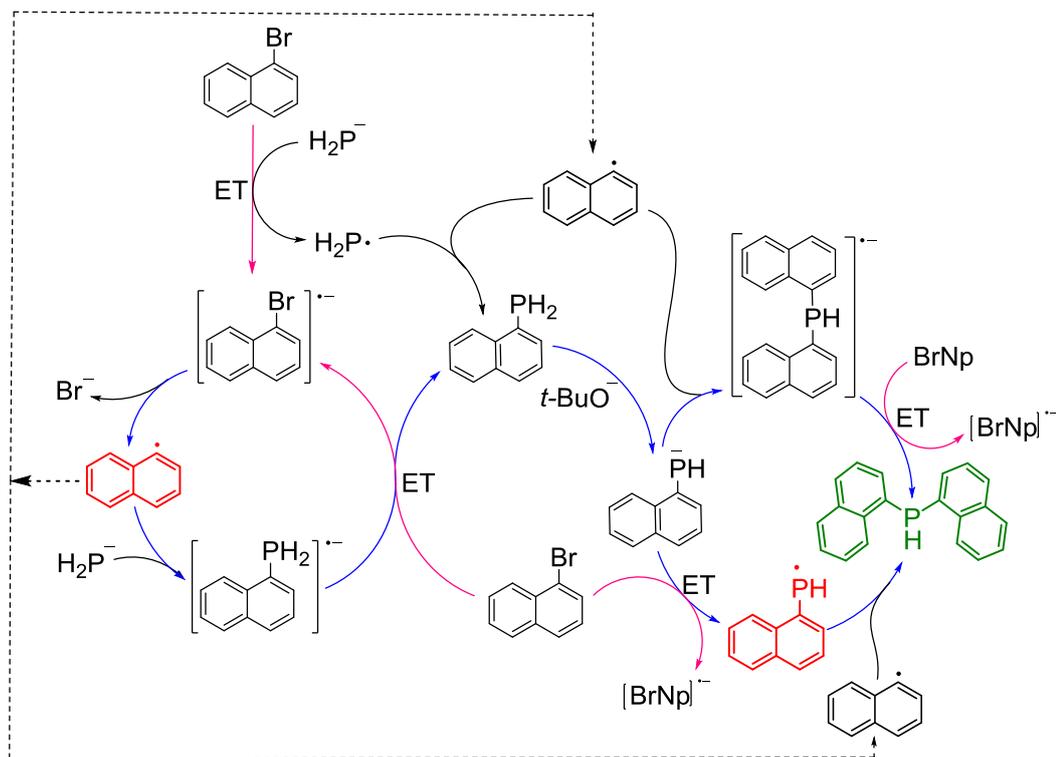
В случае гомогенной системы $t\text{-BuOK/DMSO}$ (Таблица 35, оп. 1-6) фосфин (PH_3) почти полностью ионизирован в фосфид-анион (PH_2^-), который способен присоединяться к более электрофильному 1-нафтильному радикалу, давая анион-радикал 1-нафтилфосфина (схема 196, путь В). Отрыв атома водорода от растворителя 1-нафтильными радикалами дает продукт восстановления, нафталин. При более низкой температуре (60°C , Таблица 35, оп. 2) выход Np_2PH заметно падает, хотя при более высокой температуре (80°C) $1\text{-Np}_3\text{P}$ начинает преобладать (Таблица 35, оп. 4). Длительное время проведения процесса не дает более высоких выходов целевых продуктов. Сравнение трех условий реакции показывает, что новая процедура ($t\text{-BuOK/DMSO}$) намного превосходит метод, включающий KOH или $t\text{-BuONa/DMSO}$ с точки зрения границ применения и выхода продукта. Затем мы обнаружили, что реакция ингибируется добавлением (10 мол.%) акцептора радикалов TEMPO (Таблица 35, оп. 9), и также не происходит в отсутствие основания. Эти факты предполагают ионно-радикальный механизм реакции. Это предположение также подтверждается ЭПР и УФ-спектрами реакционной смеси (см. ниже).

Фактически, как показано в ^[494], реакция протекает через радикальное нуклеофильное замещение ($\text{S}_{\text{RN}}1\text{-механизм}$ ^[498, 501, 504, 506, 1321-1324]). Предлагаемый основно-промотируемый $\text{S}_{\text{RN}}1\text{-механизм}$ представляет собой цепной процесс с участием радикалов и анионов-радикалов в качестве промежуточных соединений (схема 197). Стадия инициации представляет собой перенос электрона (SET) от аниона PH_2^{44-} на 1-BrNp давая анион-радикал $[\text{BrNp}]^{\bullet-}$, который затем фрагментирует с образованием нафтильного радикала $[\text{Np}]^\bullet$ и аниона брома (Br^-). Образовавшийся радикал нафтилина $[\text{Np}]^\bullet$ способен связываться с фосфид-анионом H_2P^- с образованием анион-радикала $[\text{NpPH}_2]^{\bullet-}$, который действует как переносчик электрона с образованием первичного фосфина NpPH_2 , продукт сочетания после процесса одно-электронного переноса на предшественник радикала (1-BrNp), и эти циклы повторяются снова один или два раза, конечном итоге давая Np_2PH или Np_3P .

⁴⁴ Хотя одноэлектронный перенос возможен и с гидроксид-анионом^[1325] и с трет-бутоксид-анионом, но это высокоэнергетический процесс, и требует дополнительной активации ароматического реагента (перевод его в возбужденное триплетное состояние) под действием УФ или элетрического тока.

Интересно отметить, что рекомбинация радикалов не приводит к гашению реакции, так как процесс одно-электронного переноса протекает и с участием 1-нафтилфосфид аниона (NpHP^-), дающего радикал NpHP^\cdot , который обнаруживается вместе с нафтильным радикалом техникой ЭПР с помощью метода спиновой ловушки (изображенным на [схеме 197](#) красным).

Схема 197. Предполагаемый механизм синтеза Np_2PH (отмечен зеленым)



Реакцию изучали методами ЭПР как в среде KOH/DMCO , так и в среде $t\text{-BuOK}/\text{DMSO}$. Попытка прямого обнаружения фосфорцентрированных и свободных нафталиновых радикалов в реакционной смеси с использованием метода ЭПР потерпела неудачу из-за их чрезвычайно низкой стабильности.^[1326] Поэтому реакцию проводили в присутствии спиновой ловушки, *С*-фенил-*N*-трет-бутилнитрона (PBN),^[1327] непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра. Был смоделирован записанный спектр ([рис. 30а, слева сверху](#)) ([рис. 30b, внизу слева](#)), чтобы продемонстрировать, что он содержит перекрывающиеся сигналы трех спиновых аддуктов I–III ([рис. 31](#)), двух дублетных триплетов с отношением интенсивностей $\sim 10 : 1 : 1$ (I) $g = 2,0077$, $a_{\text{N}} = 14,58 \text{ G}$, $a_{\text{H}} = 4,23 \text{ G}$; II) $g = 2,0077$, $a_{\text{N}} = 15,80 \text{ G}$, $a_{\text{H}} = 2,30 \text{ G}$ и III) слабого триплетного азота ($a_{\text{N}} = 14,60 \text{ G}$), разделенного на 3 дублета со следующими константами $a_{\text{P}} = 15,00 \text{ G}$, $a_{\text{H}} = 4,8 \text{ G}$, $a_{\text{H}} = 2,6 \text{ G}$ с $g = 2,0080$. Последний сигнал исчезает к концу реакции, и спектр содержит только два вышеуказанных двойных триплета. Примечательно, что исходное соотношение этих сигналов изменяется и становится приблизительно равным, а общая интенсивность уменьшается ([рис. 30с сверху справа](#)). Первые два сигнала относятся к спиновым аддуктам нафталиновых

углеродсодержащих радикалов, которые отличаются константами сверхтонкого щепления, а третий сигнал относится к спиновому аддукту ловушки с фосфорцированным радикалом NpHP^\bullet (см. схему 197).

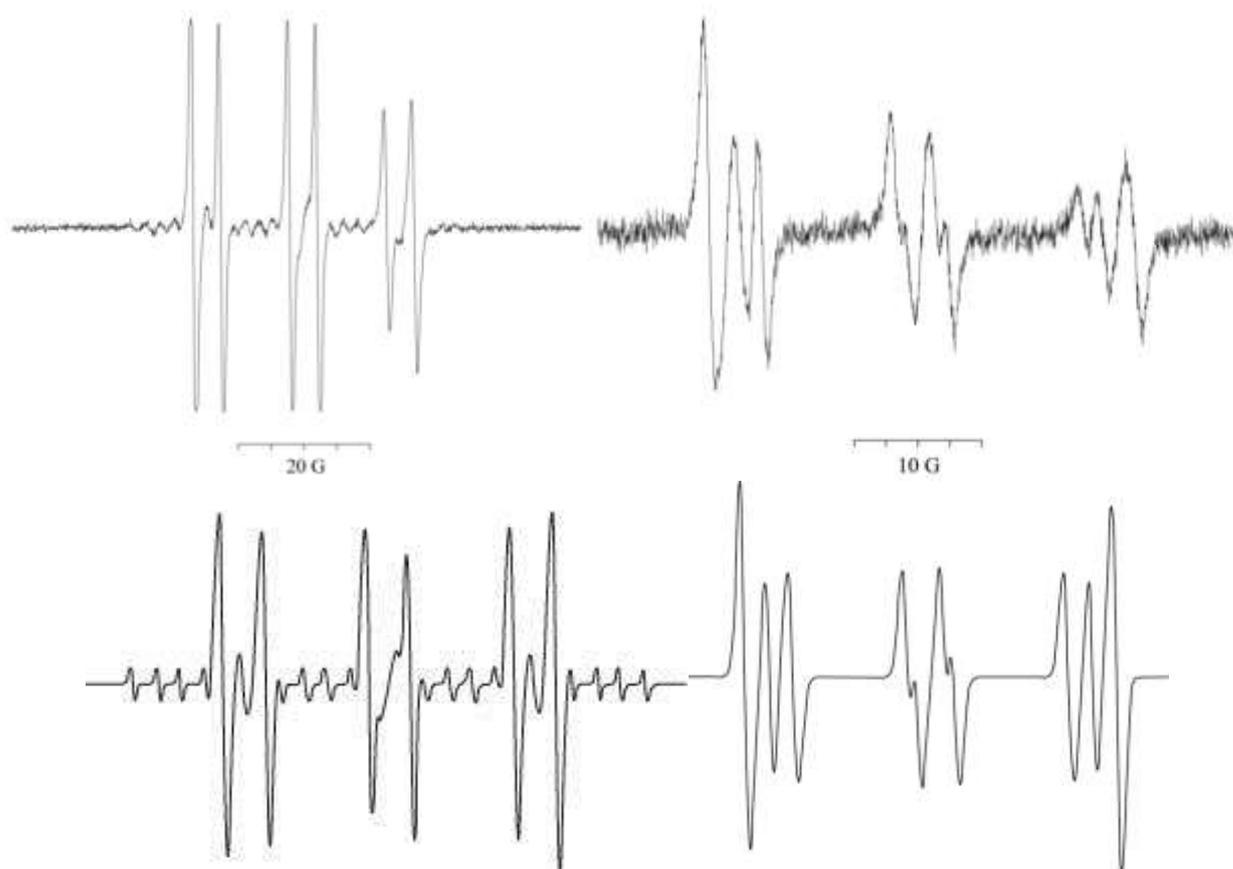


Рисунок 26. ЭПР спектры реакционной смеси $\text{PH}_3/\text{KOH}/\text{DMSO}/\text{PBN}$: слева – экспериментальный (верх) – ч/з 30 мин после начала реакции, симулированный (низ); справа – экспериментальный (верх) - через 2 ч, симулированный (низ).

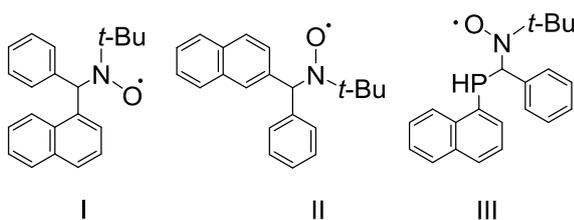
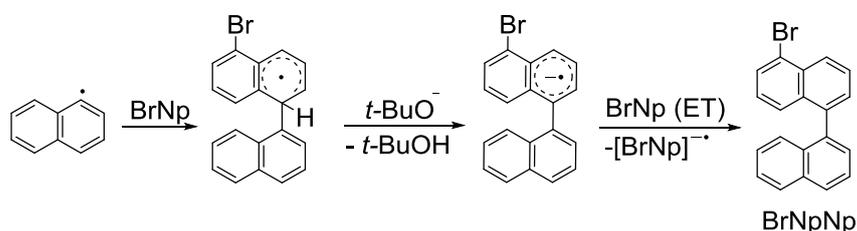


Рисунок 27. Спиновые аддукты

Следует подчеркнуть, что обычно механизм $S_{\text{RN}}1$ инициируется фото- или электрохимической активацией,^[498, 504, 542, 1325] но в нашем случае наблюдается термически инициированная реакция $S_{\text{RN}}1$, поскольку она встречается даже в темноте.^[1327] Как ни странно, ожидаемый промежуточный первичный фосфин в реакционной смеси обнаруживается примерно в 1–5%, вероятно, из-за легкой диссоциации 1-нафтилфосфина до соответствующего аниона и его участия в процессе одно-электронного переноса с 1-BrNp.

Удивительно, что конкурентное С-Н арилирование 1-бромнафталина нафтильным радикалом, известный как ВНАС-процесс (основано-промотируемое гомолитическое ароматическое замещение), типичная для неактивированных ароматических колец^[506, 1328-1330] (схема 198), здесь представляет собой незначительный процесс. Прямые продукты кросс-сочетания BrNpNp или бинафтилы были обнаружены в реакционных смесях в количестве 5–7% (идентифицированных в реакционной смеси MS). Следуя этому механизму, нафталиновый радикал взаимодействует с 1-галонафталином, давая 4-гало-1,1'-бинафталин. Последний был идентифицирован методами УФ, ¹H ЯМР и масс-спектрологии.

Схема 198. Побочный процесс образования бинафталинов через ВНАС механизм.



Для подавления этого процесса необходимо разбавить реакционную смесь для увеличения концентрации фосфид-анионов (H₂P⁻) и замедлить добавление 1-BrNp. Однако следует отметить, что слишком большое количество ДМСО дает более низкие выходы из-за побочного процесса отрыва атома Н (таблица 35, оп. 4).

Чтобы пролить дополнительный свет на возможный механизм реакции, мы записали УФ-спектры в видимой части спектра реакционной смеси в атмосфере Ar. Мы обнаружили, что t-BuOK при растворении в ДМСО образует бледно-желтый раствор (хотя каждый из них бесцветен), и наблюдается полоса при 307 нм (рис. 32 и 33). Окраска раствора, свидетельствует о том, что ДМСО сольватирует t-BuOK и, вероятно, указывает на образование ионной пары, сольватно-разделенного типа K⁺...O⁻ → S⁺Me₂...⁻Ot-Bu, что позволяет димсил-аниону действовать в качестве донора электронов.

Добавление фосфина (PH₃) к этой смеси приводит к появлению новой полосы при 364 нм, которая может быть отнесена к комплексам с участием фосфид-аниона (PH₂⁻), которая гасится добавлением 1-NpBr в систему. Введение 1-бромнафталина приводит к глубокой темно-фиолетовой окраске и появлению полос при 408 и 540 нм, что свидетельствует о формировании комплексов с переносом заряда предполагаемого вида [NpPH₂⁻ t-BuO[•]]⁻K⁺ (408 нм) или [Np₂PH⁻ t-BuO[•]]⁻K⁺, сольватированные DMSO (схема 199).

Схема 199. Вероятное образование комплекса с переносом заряда

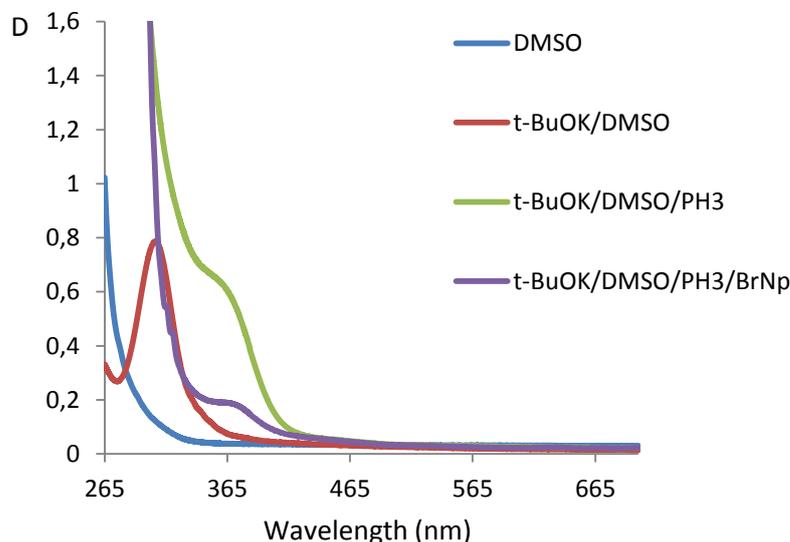
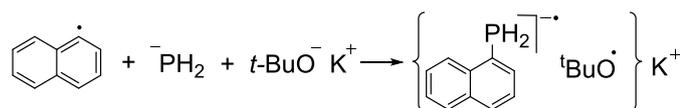


Рисунок 32. УФ-видимые спектры поглощения ДМСО и реакционных смесей: t-BuOK/ДМСО, t-BuOK/ДМСО/PH₃ и t-BuOK/ДМСО/PH₃/NpBr (2.5×10⁻⁴ М).

Полоса на 408 нм довольно быстро исчезает (в течение 1–2 мин), тогда как полоса при 540 нм стабильна в течение длительного времени (1–4 часа в атмосфере Ar). В наших предыдущих работах^[1331–1332] в реакции первичных или вторичных фосфинов с ацетиленами наблюдалась полоса поглощения переноса заряда при 412 и 454 нм, приписываемая некоторым радикальным частицам, образованных через процесс одно-электронного переноса.

Из данных следует, что фосфид-анион взаимодействует с нафтильным радикалом с образованием анион-радикала [NpPH₂]^{-•}, с которого далее происходит перенос электрона на следующую молекулу 1-BrNp с образованием вначале первичного фосфина NpPH₂, а затем вторичного и третичного фосфинов.

Таким образом, был разработан удобный способ фосфинирования 1-бромнафталина фосфином (PH₃) в суперосновной системе t-BuOK/DMSO (70°C), приводящее к ди(1-нафтил)фосфину, его оксиду и три(1-нафтил)фосфину. Показана реакционная способность фосфид-анионов по отношению к 1-бромнафталину, и обнаружено, что реакция протекает через основно-промотируемое радикальное нуклеофильное замещение (S_{RN}1).

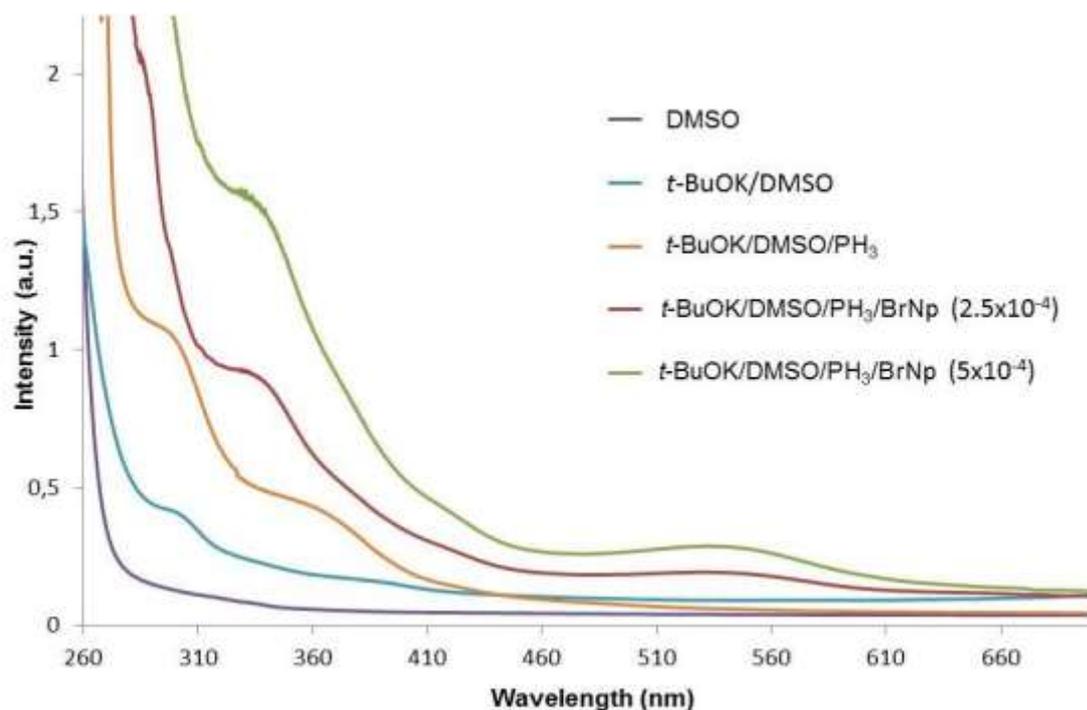
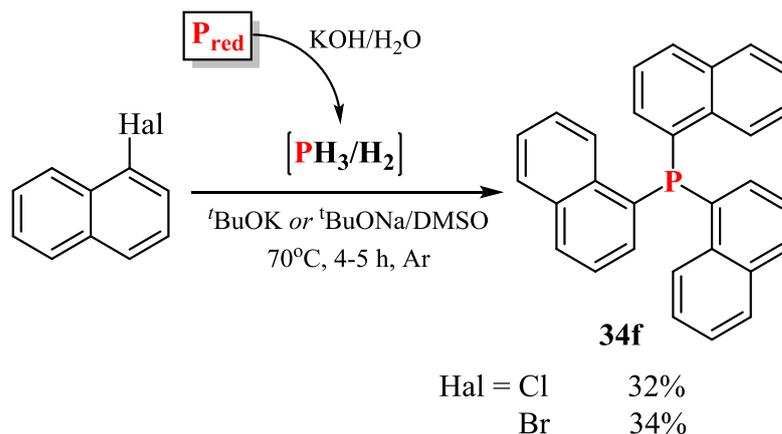


Рисунок 33. УФ-видимые спектры реакционной смеси *t*-BuOK/DMSO, в которую PH_3 и BrNp добавлялись постепенно и когда необходимо

2.2.2.2.2. 1-Хлорнафталин

Также мы нашли улучшенный метод синтеза три(1-нафтил)фосфина из фосфина (PH_3) и 1-хлор- или 1-бромнафталина в сверхосновной системе (*t*-BuOK или *t*-BuONa)/DMSO при 60–70°C, который позволяет получать целевой фосфин (1-Np₃P) с выходом 34% (схема 200).^[1333–1334] Исчерпывающее арилирование PH_3 было осуществлено в следующих условиях: 1-хлор- или 1-бромнафталин нагревали при 60–70°C в течение 2,5–3 ч в системе *t*-BuOK или *t*-BuONa/DMSO, при постоянном устойчивом потоке фосфина, пропускаемом через реакционную смесь. Чтобы преобразовать промежуточные первичные и вторичные фосфины (данные ЯМР ³¹P) в целевой три(1-нафтил)фосфин, через 2,5–3 ч из реакционной смеси выдувают остатки PH_3 и добавляют дополнительное количество 1-хлорнафталина (~1/3) и *t*-BuOK. Смесь дополнительно перемешивают при той же температуре в течение 2 часов.

Схема 200.



В случае 1-хлорнафталина: поскольку используемый коммерческий 1-хлорнафталин (85%, Alfa Aesar) содержит около 15% 2-хлор-изомера, неочищенный продукт состоит, наряду с основным фосфином **34f**, из примесей три(2-нафтил)-, ди(1-нафтил)(2-нафтил) - и ди(2-нафтил)(1-нафтил)фосфинов. Эти примеси, однако, являются более растворимыми (по сравнению с **34f**) и могут быть удалены путем последовательной промывки неочищенного продукта ацетонитрилом и метанолом (подробности см. в разделе «Экспериментальные подробности»). Выход выделенного фосфина **34f**, полученного таким образом, составляет 32–34% (схема 200).

Мы попытались вырастить кристалл $1-Nr_3P$ в горячем ДМСО, однако вследствие частичного окисления фосфина, была получена интересная информация. Рентгеновское исследование продукта показывает, что сокристаллизация Nr_3P и его оксида происходит в кристалле в соотношении 3 : 1. Кристаллическая структура соединения образована одной кристаллографически независимой молекулой $Nr_3PO_{0.24}$ (рис. 34), занимающей особое положение в элементарной ячейке: атомы P и O молекулы расположены на тройной оси. Кристалл также содержит молекулу растворителя (ДМСО, рис. 34). Нафтильные бициклы в молекуле $Nr_3PO_{0.24}$ почти плоские, максимальное отклонение атома от плоскости бицикла составляет 0,02 Å (атом C (10)). Двугранные углы между плоскостями бициклов равны 108°. Атом фосфора обладает искаженной тетраэдрической координацией и отклоняется от плоскости трех связанных атомов углерода на 0,77 Å в направлении атома O(1). Углы у атома фосфора отличаются от тетраэдрического угла 109,5°: углы O(1)-P-C (1) составляют 114,78(3)°, углы C(1)-P-C(1) составляют 103,68(4)°. Расстояния P-C и P=O в молекуле составляют 1,832(1) и 1,379(6) Å соответственно. Длина связей P-C соответствует среднему значению в аналогичном Ph_3P , тогда как длина связи P=O намного меньше типичной длины P=O, 1,49(1) Å.

Это различие можно объяснить сокристаллизацией трех молекул - Np_3P и одной Np_3PO и соответствующим усреднением расстояний.

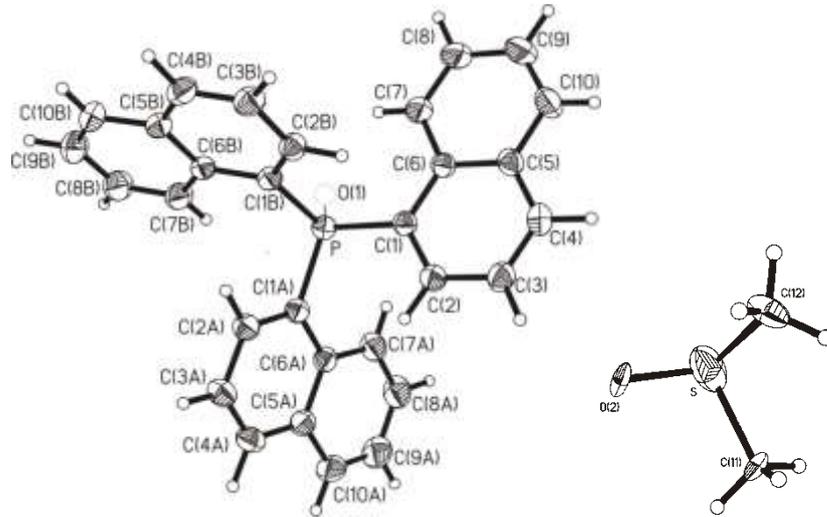


Рисунок 34. Рентгеновская структура три(1-нафтил)фосфина

ГЛАВА 3. РЕАКЦИИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТНОГО ФОСФОРА ИЛИ ФОСФИНА PH₃

Вторичные и третичные фосфины и их халькогениды находят применение в качестве строительных блоков, лекарств, экстрагентов, эмульгаторов, добавок к смазочным маслам и пр.

В данном разделе будут рассмотрены реакции вторичных и третичных фосфинов и их халькогенидов, полученных на основе элементарного фосфора или фосфина PH₃

3.1. Реакции циклизации

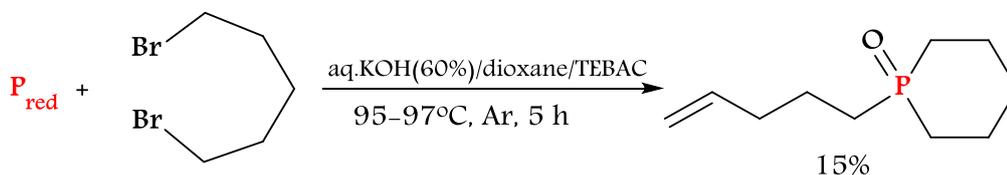
3.1.1. Гетероциклизация α-гидроксифосфиноксидов: синтез бензофосфоринан-2-оксидов

Фосфорсодержащие гетероциклические соединения продолжают привлекать значительное внимание исследователей.^[1335-1349] Среди них бензофосфоринаны и их оксиды вызвали интерес как перспективные лиганды для металлокомплексных катализаторов, индуцирующих многие типы превращений.^[1335, 1337] Они также представляют интерес как комплексообразующие агенты в антикоррозионных композициях,^[1338] антистатических компонентах,^[1339] добавки к электролитам^[1340] и строительные блоки для проектирования электролюминесцентных материалов^[1341-1342] или солнечных панелей.^[1343]

В то же время известные маршруты к бензофосфоринановому ядру^[1336-1337, 1350-1353] основаны на вредных и агрессивных галогенидах фосфора и металлоорганических соединениях, работа с которыми требует особых условий, методов и оборудования. Например, бензофосфорин-2-оксиды были недавно получены из α-гидроксифосфиноксидов, синтез которых является многоступенчатым и требует использования галогенидов фосфора и *n*-BuLi.^[1350, 1352-1353] Поэтому разработка целесообразной стратегии синтеза бензофосфоринановых оксидов, без использования PCl₃ и в отсутствие легковоспламеняющихся металлоорганических реагентов представляет собой важнейшую проблему.

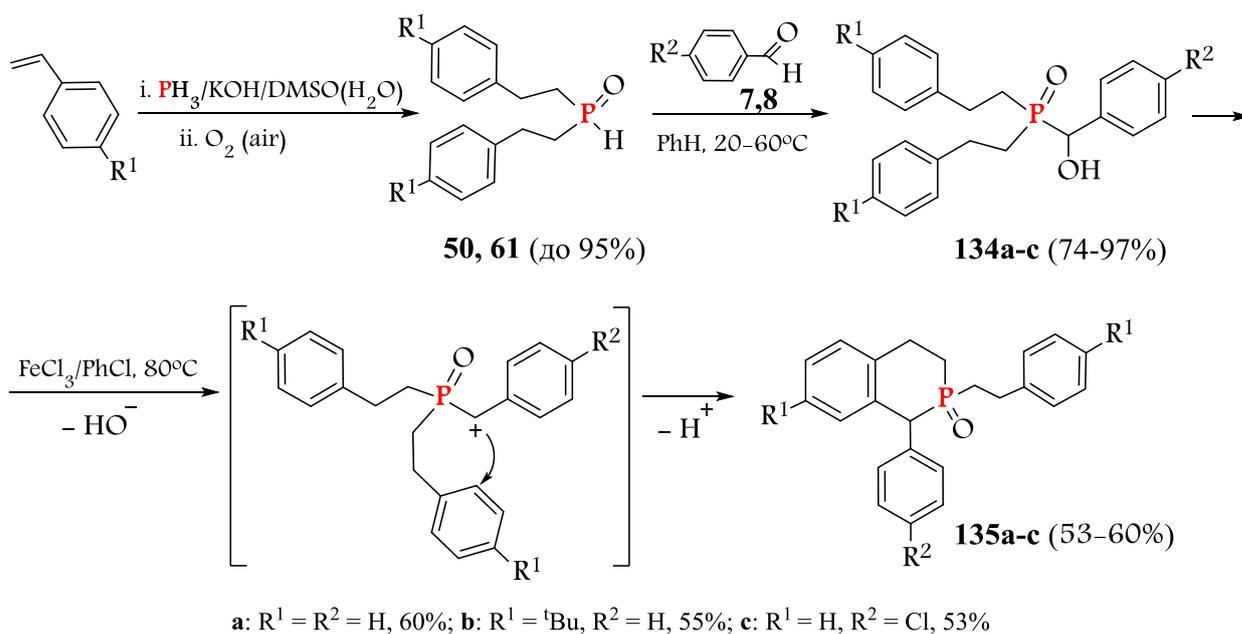
В лаборатории Б. А. Трофимова ранее был продемонстрирован путь образования фосфоринаноксидов прямо из красного фосфора и 1,5-дибромпентана в условиях межфазного катализа.^[1354-1355]

Схема 201.



Мы описываем простой метод синтеза бензофосфоринан-2-оксидов посредством внутримолекулярной гетероциклизации доступных α -гидрокси-(2-арилэтил)фосфиноксидов, которые теперь легко получают из красного фосфора (через смесь PH_3/H_2), стирола и альдегидов. Гетероциклизация была реализована путем нагревания (80°C , 10–20 ч, хлорбензол) α -гидроксифосфиноксидов **1a–c** в присутствии катализатора Фриделя-Крафтса – FeCl_3 , выход бензофосфорин-2-оксидов **2a–c**, синтезируемый таким образом, составлял 53–60% (Схема 202).^[1356]

Схема 202.



Мониторинг (^{31}P ЯМР) реакции показал, что интенсивность сигнала исходных фосфиноксидов **134a–c** уменьшается (49–50 ppm), тогда как концентрация целевых фосфоринановых гетероциклов **135a–c** возрастает (42–43 ppm). В ^1H ЯМР спектрах **135a–c** мультиплеты цикла фосфоринана представляют собой $\text{H}_{\text{ax-4}}$, $\text{H}_{\text{eq-4}}$ в области 2.90, 3.20 и характерный дублет H-1 протона и 4.15 м.д., соответственно. Сигналы протонов H-3 всегда перекрываются с сигналами группы CH_2P при 2.00 м.д. В ^{13}C -ЯМР-спектрах **135a–c** характерными сигналами цикла фосфоринана являются C_3 , C_4 и C_1 при 23, 27 и 48 м.д., соответственно.

Как показано на примере гидроксифосфиноксида **134a**, использование ZnCl_2 или фосфорной кислоты в качестве катализаторов необоснованно: выход бензофосфорин-2-оксидов **135a**, а также селективность гетероциклизации заметно снижаются. Когда реакция реализуется в системе FeCl_3 /толуол, выход гетероцикла **135a** не превышает 20%, тогда как в системе AlCl_3 /толуол или в водной H_2SO_4 (50%) гетероциклизация гидроксифосфиноксида **134a** не

происходит. При кипячении с обратным холодильником (FeCl_3 в качестве катализатора) в таких растворителях как бензонитрил, ТГФ, дихлорметан и дихлорэтан, образование бензофосфоринана-2-она **135a** не обнаружено.

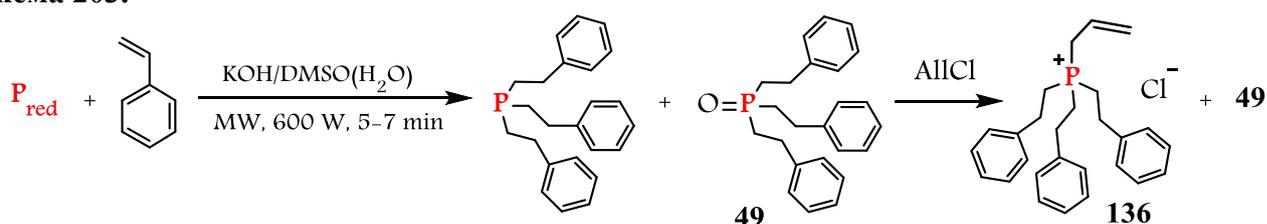
В заключение была разработана целевая стратегия синтеза новой группы бензофосфоринанов (без использования PCl_3), а именно бензофосфоринан-2-оксидов, из красного фосфора, стиролов и альдегидов. Основной новизной методологии является гетероциклизация имеющихся в настоящее время α -гидрокси-(2-арилэтил)фосфиноксидов в присутствии кислот Льюиса. Целевые бензофосфорин-2-оксиды представляют собой перспективные лиганды для металлокомплексных катализаторов и промежуточного соединения для проектирования люминесцентных и оптических материалов. Полученные результаты вносят вклад в химию как элементарного фосфора, так и фосфорсодержащих гетероциклов.

3.2. Реакции солеобразования

Проводя эксперименты в микроволновой печи, мы нашли (см. раздел 1.2.2.), что за 5–10 мин из стирола и красного фосфора получается смесь третичного фосфина и фосфиноксида в соотношении $\sim 1 : 1$, где фосфин достаточно легко превратить в соответствующую соль фосфония **136**, например с аллилхлоридом или бромидом.

Полученную смесь соли **136** и фосфиноксида **49** можно отделить растворяя смесь в водном EtOH. Плохорастворимый фосфиноксида **49** при разбавлении EtOH будет постепенно выпадать в виде белого порошка. Нужно хорошо разбавлять реакционную смесь, т. к. сама соль действует как соразтворитель для фосфиноксида.

Схема 203.



Поскольку известно, что аммониевые соли (используемые в качестве катализаторов межфазного переноса) термически не устойчивы в присутствии конц. водных растворов щелочей,⁴⁵ а фосфониевые напротив обладают устойчивостью, то интересно было попробовать создать дешевую фосфониевую соль на основе стирола и пиридина. Полученная соль **136** была испытана в качестве антипиреновой добавки к ПВХ-пластизолям.

⁴⁵ Известно,^[54] что ТЭБАХ на 72% разлагается до VnNEt_2 при 60°C под действием 50% aq.NaOH за 20 ч, и Vn_4NBr превращается в Vn_3N на 52% за 7ч при 60°C (50% aq.NaOH) и на 92% при 100°C , тогда как $[\text{Vn}_3\text{PCet}]\text{Br}$ не изменяется при нагревании 100°C в течение 16 ч. Термическая устойчивость (до 200°C) фосфониевых солей выше, чем у аммониевых.

3.3. Реакции комплексообразования

В этой главе речь пойдет о комплексообразовании некоторых металлов из 11, 12, 13 и 15 групп с фосфинатовыми и диселенофосфинатовыми лигандами. Диселенофосфинаты как и дитиофосфинаты сравнительно легко образуют комплексы с халькофильными металлами (# Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Fe, Co, Ni, Pb, As, Bi).

3.3.1. Синтез Pd(II) и Cu(I) комплексов с три(1-нафтил)фосфиновым (Np_3P) лигандом³⁸

3.3.1.1. Новые циклопалладатные комплексы с три(1-нафтил)фосфином и их каталитическая активность в кросс-сочетании Соногаширы

Третичные фосфины широко используются в качестве универсальных лигандов в координации и металлоорганической химии.^[802, 1357] Они также имеют множество применений в органическом синтезе, катализе и материаловедении.^[803, 1358-1359] В настоящее время особое внимание уделяется фосфинам, несущим громоздкие и стерически затрудненные заместители у атома фосфора.^[1248, 1250-1251, 1256] Как правило, эти фосфины имеют замечательные результаты в реакциях, катализируемых металлом, в которых обычные фосфиновые лиганды (такие как Pn_3P и родственные) проявляют низкую эффективность, либо вообще не работают. Одним из типичных представителей таких лигандов является три(1-нафтил)фосфин,^[1360] который был впервые синтезирован в 1939 году.^[527] Позже этот фосфин оказался высокоэффективным лигандом для выполнения разнообразных металло-катализируемых реакций (Сузуки, Хека, Миура).^[355]

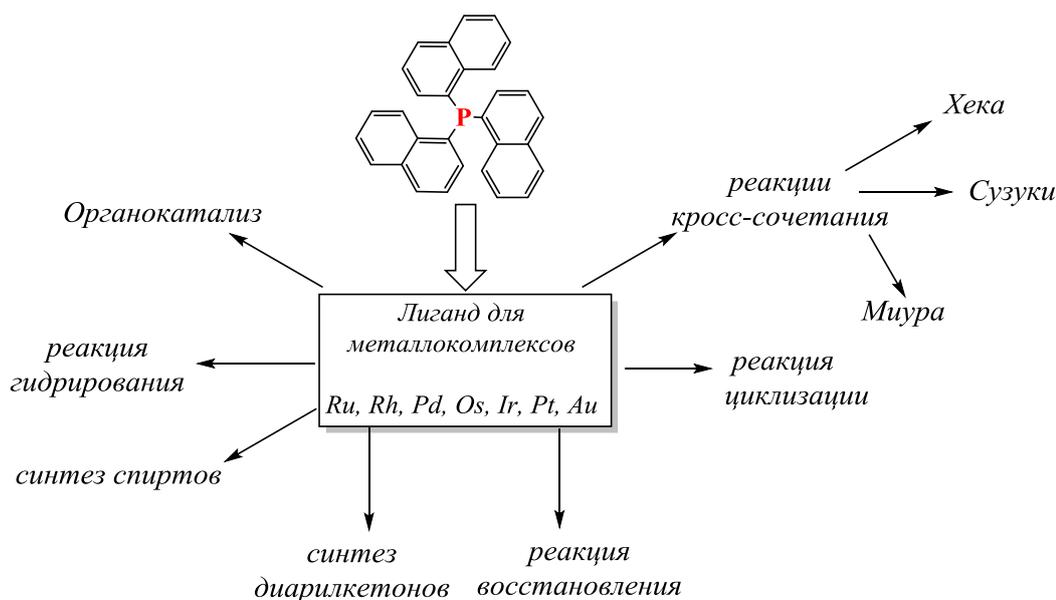
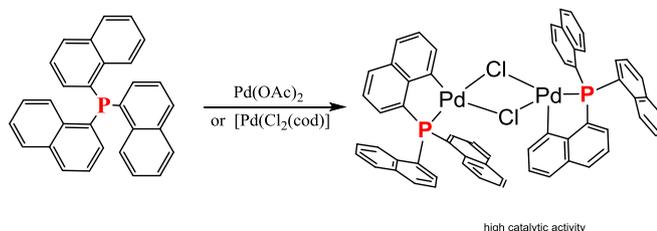


Рисунок 35. Применение три(1-нафтил)фосфина

Например, с использованием три(1-нафтил)фосфина было введено Pd-катализируемое присоединение арилбороновых кислот к альдегидам, обеспечивающее разнообразие диарилметанолов с хорошим выходом.^[520, 1294, 1361] Комбинация Pd(OAc)₂/Np₃P использовалась в качестве превосходного катализатора для кросс-сочетания арилбороновых кислот или их сложных эфиров с метилиодидом^[516] и производными α-бромуксусной кислоты.^[515, 1362] Подобная каталитическая система была использована для катализируемого Pd дегидроарилрования триарилметанолов,^[1363] кросс-сочетания альдегидов и органических бороновых кислот,^[518] а также для монофторметилирования арилбороновых эфиров.^[1364] Лиганд Np₃P также успешно применялся в Rh-катализируемом асимметричном гидрировании,^[523, 1365-1366] гидроформилировании 1-гексена^[1296, 1367] и винацетата,^[1297] стереоселективного 1,4-гидросилилирования α,β-ненасыщенных кетонов^[1368] и нескольких других реакций.^[524, 1298-1299] Кроме того, три(1-нафтил)фосфин использовался для получения комплексов Au(I),^[526, 1287] Rh(I),^[1286] Pd(II),^[514, 1369] Ru и Os кластеров.^[509] Чтобы выявить некоторые новые грани применения этого фосфина, разработка новых каталитически активных палладациклов и первого комплекса Cu(I) с Np₃P представляется своевременной задачей. В настоящий момент известно немного Pd-комплексов три(1-нафтил)фосфина, и у половины нет даже PCA^[510, 514] (рис. 36). В то же время существует совсем мало комплексов Np₃P с доказанными структурами PCA (рис. 37).^[1285-1287, 1369] Получаются такие палладациклы довольно легко (схема 204):

Схема 204.



Палладациклы представляют собой важный класс металлоорганических соединений.^[1370] Они являются мощными пре-катализаторами для большинства реакций с перекрестными связями, как правило, с лучшей производительностью, чем другие предшественники Pd.^[1370-1371] Кроме того, палладациклы интенсивно используются в качестве растворителей для рацемических смесей, синтетических промежуточных продуктов, а также перспективных противоопухолевых препаратов, жидких кристаллов и люминесцентных материалов.^[1370] Поэтому синтез и исследование новых палладациклов является сложной проблемой металлоорганической химии. Сообщалось, что три(1-нафтил)фосфин легко циклометаллирует с Pd(OAc)₂^[514] или [PdCl₂

(COD)]^[1369] в 8-положении одной нафтильной группы Np_3P с образованием мостиковых димеров, которые оказались отличными пре-катализаторами реакции Хека.

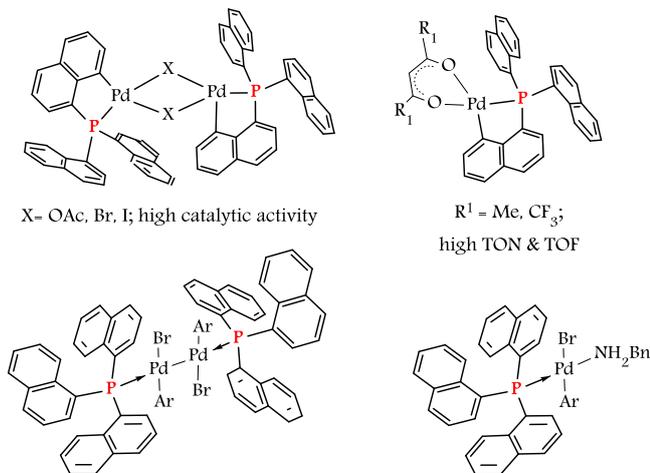


Рисунок 36. Известные палладиевые комплексы Np_3P (отсутствует PCA)

В то же время палладациклы, несущие нециклометаллированный три(1-нафтил)фосфин, остаются неизвестными. Здесь мы сообщаем о синтезе первых представителей палладациклов такого типа наряду с предварительными результатами их каталитической активности в реакции Соногаширы. Следует отметить, что количество работ, посвященных применению палладациклов в реакции Соногаширы, значительно меньше^[756, 1307, 1372-1375] по сравнению с другими реакциями кросс-сочетания, то есть реакциями Сузуки, Хека и Бухвальда-Хартвига.

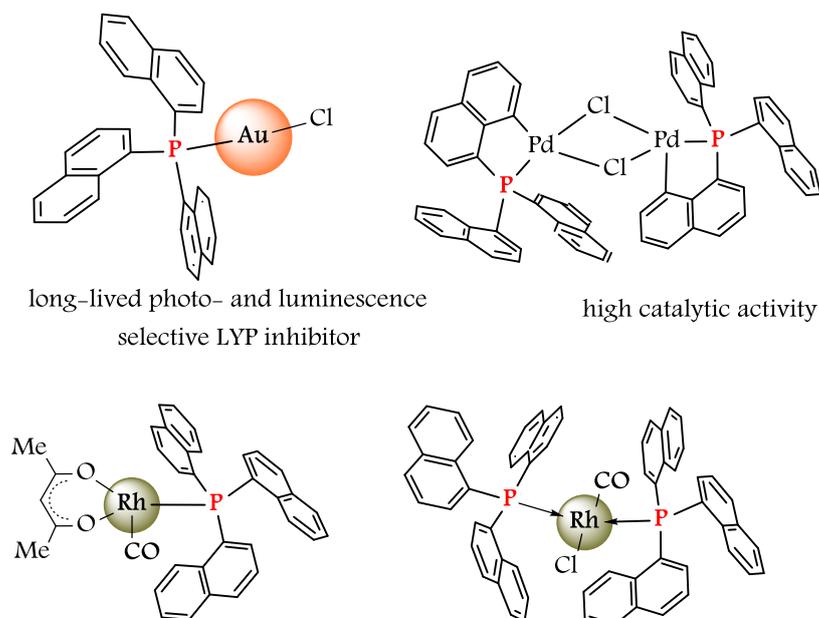


Рисунок 37. Комплексы три(1-нафтил)фосфина имеющие PCA

Мы обнаружили, что фосфин **34f** легко реагирует с хлормодифицированными димерами **137a,b** в молярном соотношении 2 : 1 (ацетон, 20–40°C, 30 мин), давая моноядерные палладациклы **138a,b** с выходом 97 и 67%, соответственно (Схема 205). Возможное трансциклопалладирование три(1-нафтил)фосфина димерами **2a,b** в этих условиях не происходит.

Схема 205. Синтез палладацикла **138a**

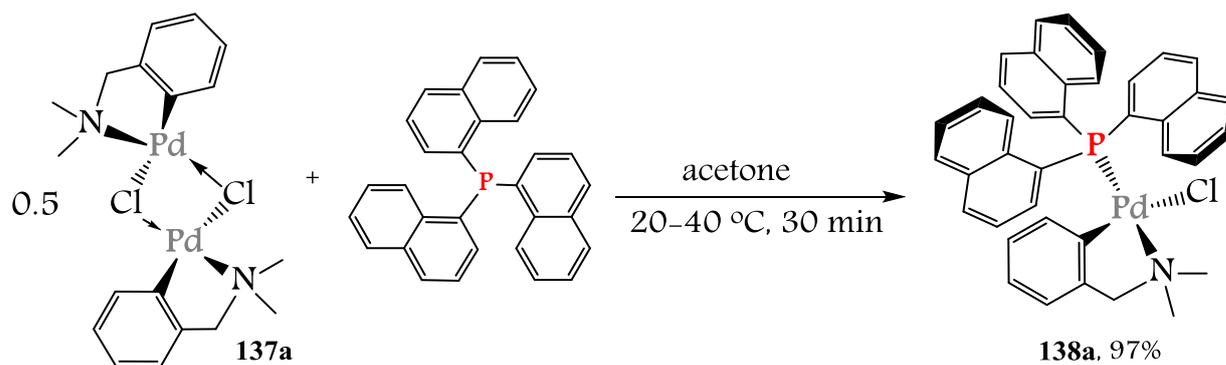
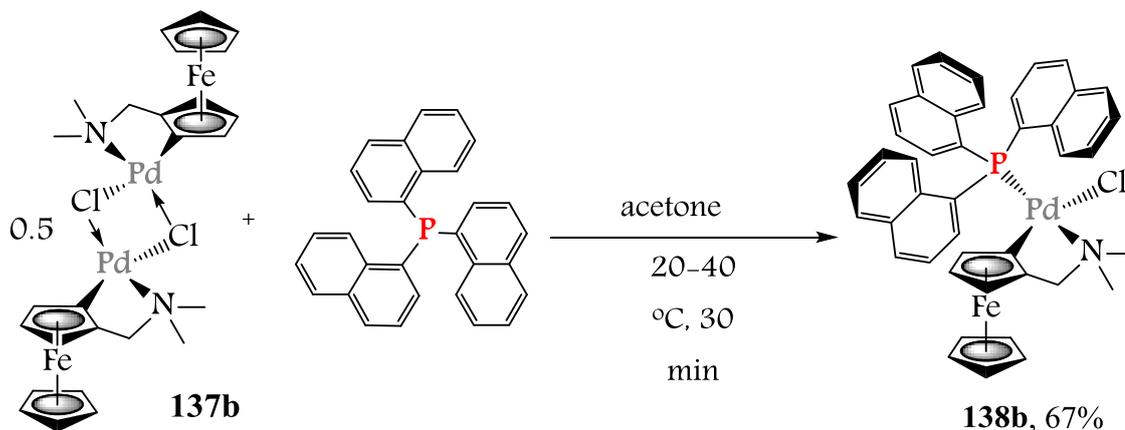


Схема 206. Синтез палладацикла **138b**



Структуры **138a,b** были установлены с помощью рентгеновской дифрактометрии (рис. 38). Кристаллографические данные суммированы в таблице приложения 1. Обе структуры состоят из дискретных молекул палладациклов, разделенных короткими контактами C–H \cdots π и C–H \cdots Cl. Атом Pd имеет слегка искаженную квадратно-планарную геометрию ($\tau'_4 = 0.106$ для **138a** и 0.082 для **138b**), образованную атомами Cl, P, N и C. Заметим, что аналоги **138a**^[1376] и **138b**^[1377] несущие лиганд Ph_3P вместо Np_3P , имеют близкие значения τ'_4 для атомов металла (0.082 и 0.126 соответственно). Лиганд Np_3P в **138a,b** расположен в *транс*-положении по отношению к атому N(1). Пятичленные $[(\kappa^2\text{-C,M})\text{Pd}]$ циклы в комплексах имеют конформацию конверта; отклонение атома N(1) от средней плоскости PdC_3 составляет 0.518 (для **138a**) и 0.349 Å (для **138b**). Атомы фосфора в **138a,b** принимают тетраэдрическую геометрию

(соответственно $\tau'_4 = 0.902$ и 0.883), причем длины связей С-Р являются нормальными. Интересно, что связи Pd-P, Pd-C и Pd-Cl в **138a** немного длиннее (примерно на 0.039 , 0.026 и 0.0123 Å, соответственно), чем те, которые наблюдаются в аналогичных комплексах на основе Ph_3P ,^[1376] тогда как связи Pd-N почти одинаковы. Внутри **138b** расстояния Pd-P, Pd-N, Pd-Cl и Pd-C удлиняются приблизительно на 0.033 , 0.024 , 0.014 и 0.011 Å, соответственно, по сравнению с таковыми в «аналоге Ph_3P ».^[1377] Такое удлинение связей Pd-X может быть объяснено большим стерическим эффектом лиганда Np_3P . Ферроценовый фрагмент в **138b** имеет почти заслоненную конформацию со средним углом поворота 8.6° .

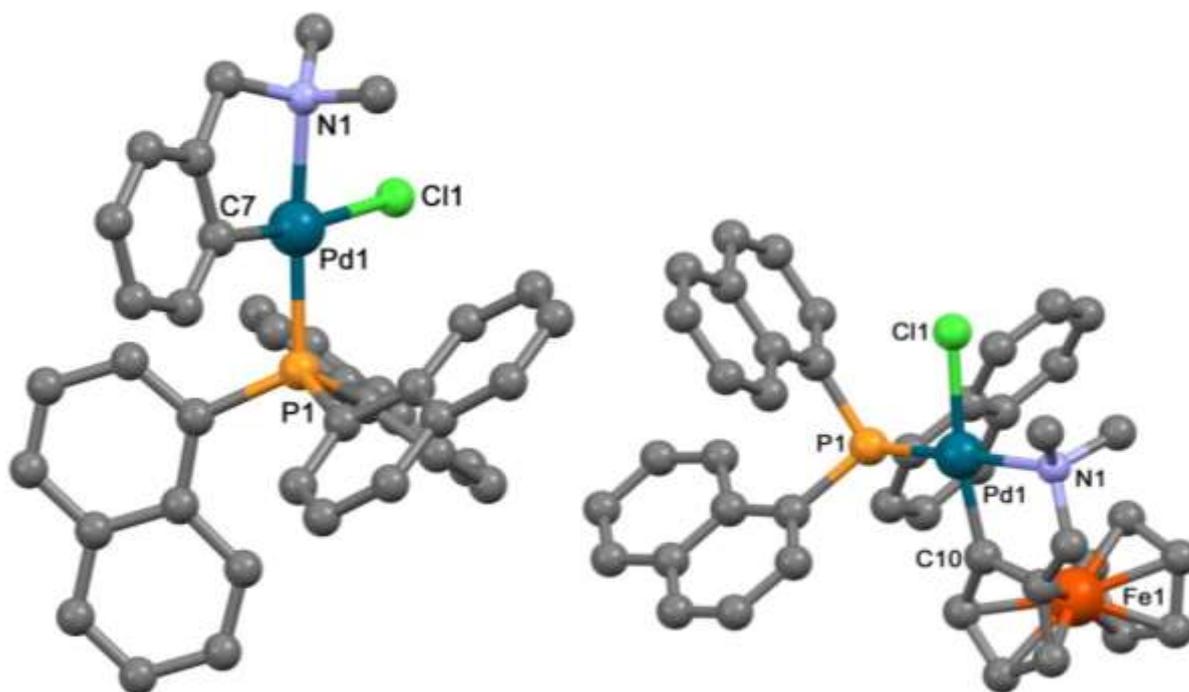


Рисунок 38. РСА палладациклов три(1-нафтил)фосфина **138a,b**

В целом все наблюдаемые длины связей и углы связи сопоставимы с наблюдаемыми в литературных аналогах **138a**^[1377] и **138b**.^[1377-1378] Два пятиугольных кольца ферроценильной части являются плоскими, а отклонение от параллели составляет 6.5° по сравнению с таковыми в «аналоге Ph_3P ».^[1377] Однако анализ молекулы **138b** обнаруживает значительное ароматически-ароматическое межмолекулярное π - π -взаимодействие «грань-плоскость» между одним Cp кольцом и одной Np' -группой лиганда Np_3P со средним расстоянием между стеками 3.61 Å (см. Рис. 39).

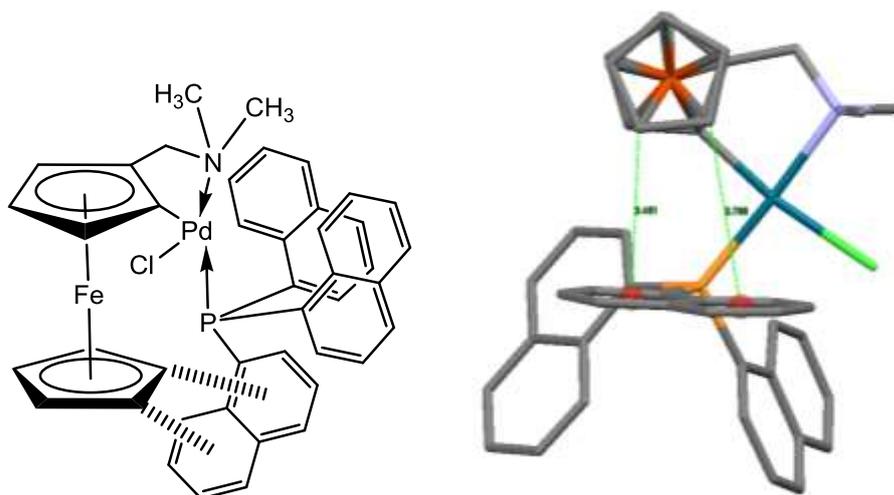


Рисунок 39. Межмолекулярное π - π -взаимодействие по типу край-фронт между одним Cr' -кольцом и одной Np' группой Np_3P лиганда.

Это взаимодействие устойчиво не только в кристалле, но и в растворе, которое проявляется сдвигами соответствующих Np и Cr колец в спектрах ^1H и ^{13}C . Такое жесткое взаимодействие позволяет зафиксировать только одну конформацию кольца Cr (заслоненную), которая не известна для аналога Ph_3P . В их спектре ^1H значение δ свободного кольца Cr смещается из нижнего поля (4.28 м.д.) в **137b** в верхнее поле (3.01 м.д.) в **138b**, а протоны Me сдвинуты с верхнего поля (2.85 и 3.02 м.д.) в **137b** до нисходящего поля (3.05 и 3.16 м.д.) в **138b** и представляет собой дублет из-за щепления на фосфоре. Но одно Np' кольцо в **138b** сильно смещается вниз по полю от некоординированного лиганда, предлагая ароматически-ароматическое взаимодействие с Cr' кольцом ферроценильного фрагмента. Характерен большой сдвиг сигнала для протона 8, а также для протонов 4 и 5 в сторону низкого поля.

Спектры ЯМР ^{31}P соединения **138a** показали один синглет при 38.4 м.д., который можно было отнести к палладациклу **138a** на основе спектра ЯМР образца, из которого был выделен и полностью охарактеризован комплекс.

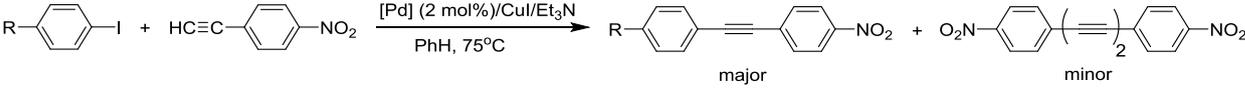
Каталитическую активность палладациклов **138a,b** оценивали на примере кросс-сочетания 1-этинил-4-нитробензола с 1-йод-4-нитробензолом и 1-йодо-4-метоксибензолом (реакция Соногаширы)⁴⁶ в присутствии 2 мол.% Pd(II) источника и сокатализатора CuI (Et_3N , бензол, 75°C). Для сравнения реакция была выполнена с обычно используемым комплексом $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ в тех же условиях. Полученные результаты суммированы в [таблице 36](#). Как показывают данные, палладациклы **138a,b** демонстрируют одинаково высокую реакционную способность в реакции 1-этинил-4-нитробензола с EWG-замещенным йодоареном (1-йод-4-

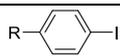
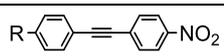
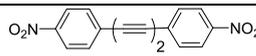
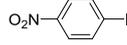
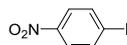
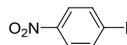
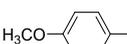
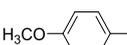
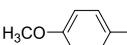
⁴⁶ Совместно с профессором Василевским С.Ф. (институт химической кинетики и горения им.В.В. Воеводского СО РАН)

нитробензолом), в то время как реакция с классическим катализатором завершается в два раза быстрее (5 против 2.5 ч). Выходы соответствующего диарилацетилена, однако, близки для всех трех случаев (92–95%). При взаимодействии 1-этинил-4-нитробензола с EDG-йодареном (1-йод-4-метоксибензолом) время реакции удваивается для всех трех катализаторов (таблица 36). Кроме того, когда используют комплексы **138a,b**, в реакционной смеси обнаруживают непрореагировавший йодарен (до 31%) и 1,4-диин (до 15%). Выходы продукта кросс-сочетания в этих случаях составляют 51–61%.

Таким образом, циклопалладированные комплексы **138a,b** проявляют хорошую каталитическую активность в реакции Соногаширы при относительно мягких условиях, хотя они менее эффективны по времени, чем обычный комплекс $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$. Каталитическая активность синтезированных комплексов сравнима с таковой, описанной для аналогичных комплексов Pd с трифенилфосфином.

Таблица 36. Кросс-сочетание 1-йодаренов с 1-этинил-4-нитробензолом: влияние катализатора на время реакции и выход продукта^a



№	Йодарен	[Pd]	t, h	Состав реакционной смеси по данным ГХ-МС (%)		
						
1		Комплекс 138a	5	–	95	4
2		Комплекс 138b	5	–	92	5
3		$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$	2.5	–	95	1.6
4		Комплекс 138a	11	31	51	15
5		Комплекс 138b	11	30	60	7
6		$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$	5	2	93	1

^a Условия: 1-этинил-4-нитробензол (0.65 ммоль), 1-йодарен (0.5 ммоль), [Pd] (0.005 ммоль), CuI (0.01 ммоль), Et₃N (7 ммоль), PhH (2 мл), 75°C

Также был получен обычный так называемый «линейный» комплекс три(1-нафтил)фосфина с PdCl_2 , при обычном смешении реагентов, где палладацикл не образуется (Рис. 40).

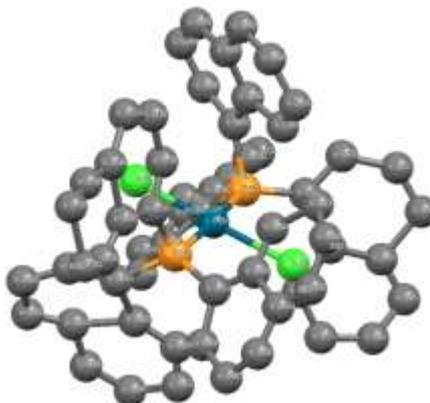


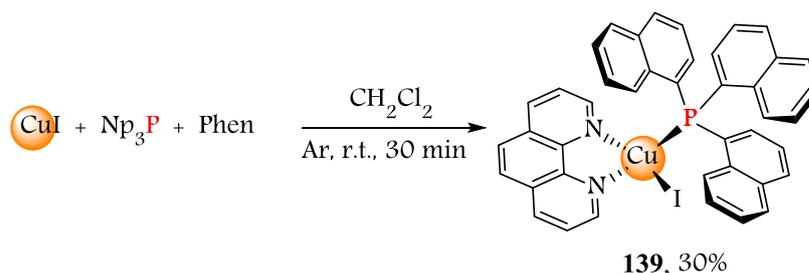
Рисунок 40. Линейный комплекс три(1-нафтил)фосфина с PdCl_2 .

3.3.1.2. Новый медный комплекс с три(1-нафтил)фосфином

В последние десятилетия комплексы Cu(I) с триарилфосфинами привлекают значительное внимание из-за их применения в катализе, материаловедении и координационной химии. Комплексы фенантролина Cu(I) с фосфиновыми со-лигандами представляют особый интерес. Например, комплексы типа $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{R}_3\text{P})\text{Hal}]$ являются эффективными катализаторами реакций образования связей C-C и C-X ,^[1379-1381] а также обладают люминесцентными свойствами,^[1380, 1382-1384] антибактериальной и противоопухолевой активностями.^[1385-1386] Между тем, комплексы Cu(I) с три(1-нафтил)фосфином до сих пор неизвестны, хотя они могут быть перспективными катализаторами и излучателями для люминесцентных материалов.

Первый комплекс Cu(I) с три(1-нафтил)фосфином, а именно $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{Np}_3\text{P})\text{I}]$ (**139**), был получен нами с использованием реакции CuI с фосфином **34f** и 1,10-фенантролином (эквимолярное отношение DCM в качестве растворителя) при комнатной температуре (схема 207). Продукт **139**· DCM был выделен с 30% выходом (неоптимизирован) в виде чувствительных к воздуху кристаллов, растворимых в органических растворителях.

Схема 207. Синтез комплекса **139**· CH_2Cl_2 .



Кристаллическая структура **139**•DCM была определена с помощью рентгеноструктурного анализа и показана на [рис. 41](#) (см. приложение 1). Атом Cu(I) четырехкоординирован с $\tau'_4 = 0.839$ (ср. со значением τ'_4 для [Cu(phen)(Ph₃P)I], равным 0.778^[1385-1386]). Таким образом, геометрия металла может быть описана как искаженный тетраэдр. Атом фосфора в **139**•DCM также имеет искаженное тетраэдрическое окружение ($\tau'_4 = 0/846$). Угол прикуса N(1)–Cu(1)–N(1) [79.31(13)°] почти такой же, как у [Cu(phen)(Ph₃P)I] (79.94°). Все оставшиеся длины и углы связи вокруг атомов Cu и P в **139**•DCM сопоставимы с таковыми в родственных комплексах.
[1382-1384, 1387]

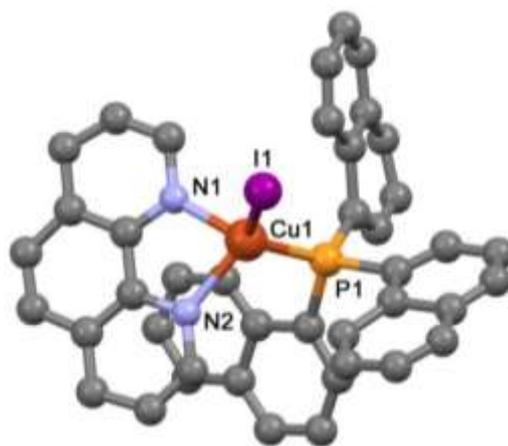


Рисунок 41. Молекулярная структура **139**•DCM определяется методом дифракции рентгеновских лучей на монокристалле (атомы водорода и сольватные молекулы для ясности опущены). Избранные длины связей (Å) и углы (°): Cu(1)–I(1) 2.6326(6), Cu(1)–N(2) 2.100(3), Cu(1)–N(1) 2.118(3), Cu(1)–P(1) 2.2368(12), N(2)–Cu(1)–N(1) 79.31(13), N(2)–Cu(1)–P(1) 119.83(10), N(1)–Cu(1)–P(1) 118.58(10), N(2)–Cu(1)–I(1) 108.60(10), N1–Cu(1)–I(1) 100.92(9), P1–Cu(1)–I(1) 121.00(3).

Спектр поглощения **139** в ацетонитриле ([рис. 42](#)) показывает интенсивную полосу при 254 нм, приписанную $\pi \rightarrow \pi^*$ внутрилигандным переходам. Две широкие полосы с λ_{max} около 305 и 400 нм намного слабее и могут быть отнесены к переходам MLCT, которые типичны для комплексов Cu(I). В общем, спектр UV-Vis **139** соответствует спектру родственных комплексов.^[1380, 1388]

Фотолюминесцентные свойства твердого вещества **139** были изучены при комнатной температуре. Спектры возбуждения и излучения **139** показаны на [рис. 42](#). Максимум возбуждения составляет около 480 нм. Порошок **139** демонстрирует красную фотолюминесценцию с широким излучением с максимумом около 650 нм.

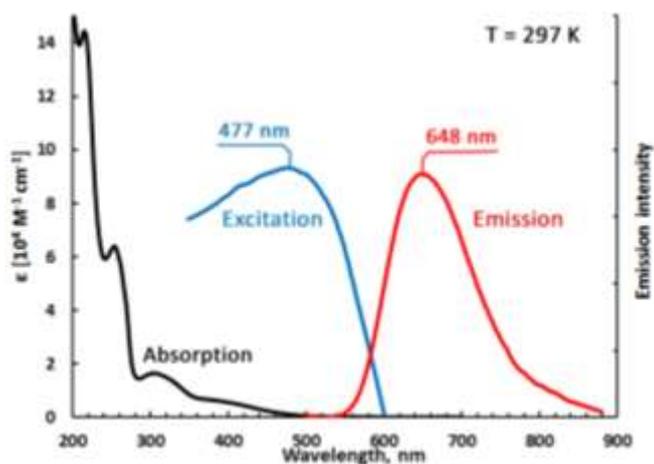


Рисунок 42. Спектр поглощения **139** в растворе ацетонитрила. Спектры поглощения, возбуждения и испускания отображаются для порошка **139**.

Мы подготовили и охарактеризовали два квадратно-плоских циклопалладированных комплекса, содержащих три(1-нафтил)фосфин, $[(\kappa^2\text{-C}_6\text{H}_4\text{Pd}(\text{N}_3\text{P})\text{Cl}]$, которые проявляют хорошую каталитическую активность в алкинировании иодоаренов при относительно низкие загрузки катализатора (2 мол.% Pd) и мягкие условия. Кроме того, первый комплекс Cu(I) три(1-нафтил)фосфин, $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{N}_3\text{P})\text{I}]$, был синтезирован и структурно охарактеризован. Последний в твердом состоянии проявляет красную фотолюминесценцию с максимумом излучения при 650 нм.

3.3.1.3. Три(1-нафтил)фосфин в беспалладиевой версии реакции Соногаширы

Мы решили исследовать N_3P в беспалладиевом варианте реакции Соногаширы,⁴⁶ где *in situ* из CuI и N_3P образуется комплекс, способный катализировать эту реакцию.

В качестве субстратов использовали терминальные ариацетилены и арилиодиды, несущие как электроноакцепторные, так и электронодонорные группы. Общеизвестно, что скорость крос-сочетания реакции Соногаширы увеличивается при переходе от электронодонорных к электроноакцепторным заместителям. Другими словами, чем выше C_H -кислотность алкинов-1 (pK), тем выше скорость реакции.^[1389]

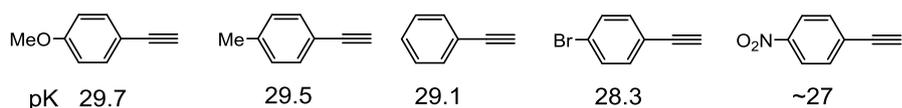


Рисунок 43. pK значения алкинов

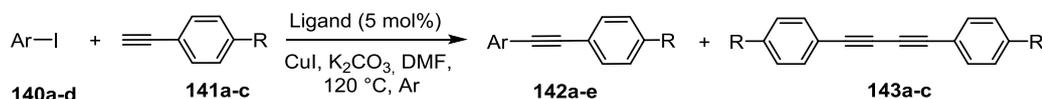
Мы сравнили эффективность самого популярного Ph_3P с эффективностью нового лиганда, N_3P , в условиях крос-сочетания Соногаширы между арилиодидами и терминальными

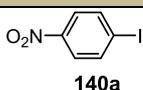
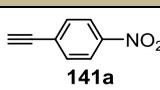
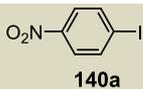
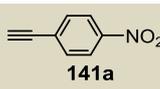
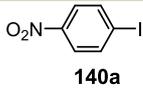
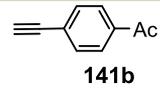
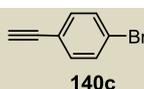
ацетиленами в присутствии системы $\text{Ph}_3\text{P-CuI-K}_2\text{CO}_3$ (**A'**),^[1390] и системы $\text{Np}_3\text{P-CuI-K}_2\text{CO}_3$ (**B'**) (таблица 37).

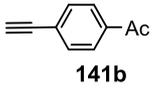
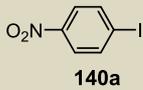
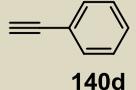
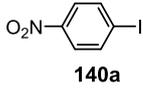
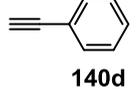
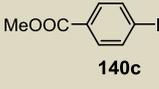
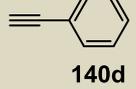
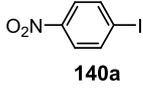
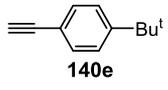
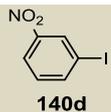
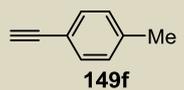
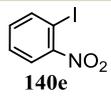
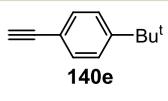
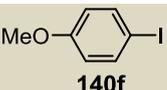
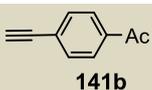
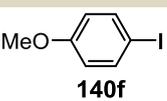
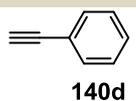
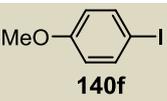
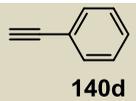
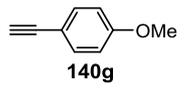
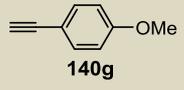
Когда йодный, и ацетиленовый реагенты содержат электроноакцепторные группы (например, NO_2 , Ac), кросс-сочетание в системе **B'** дает целевой толан **140a,b** с отличными выходами (94–100%) в соответствии с данными ГХ-МС (Таблица 37, оп. 1, 3). Следует подчеркнуть, что в недавно опубликованной работе^[1391] кросс-сочетание ($\text{Ph}_3\text{P-CuI-K}_2\text{CO}_3$ -TMEDA) электроноакцепторных алкинов-1 вообще не приводит к целевым ацетиленам из-за побочных процессов, т.е. формирование аддуктов Михаэлиса и дальнейшие преобразования. Однако в случае системы **A'** реакция заканчивается в течение 4 ч (оп. 2).

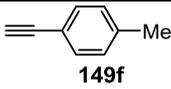
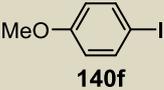
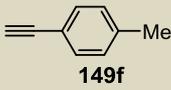
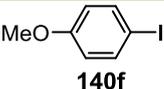
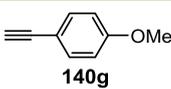
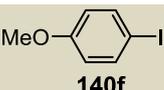
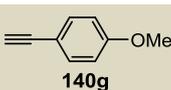
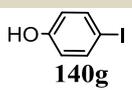
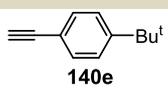
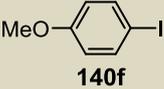
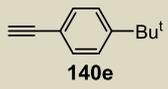
Незамещенный иодбензол реагирует с 4-бром- и 4-ацетилфенилацетиленами гораздо медленнее, давая исключительно продукт Соногаширы (оп. 4, 5). Реакция йодида **140a** с менее реакционноспособным фенилацетиленом **141d** дает другой состав и соотношение продуктов в системе **B'**. Согласно данным ГХ-МС (оп. 6), через 7 ч в реакционной смеси зафиксированы: йодид **140a** (14%), алкин-1 **141d** (5%), толан **142e** (62%) и бута-1,3-диин **143a** (18%).

Таблица 37. Сравнительное исследование эффективности лигандов (Ph_3P и Np_3P) при кросс-сочетании по Соногашире^a



№ оп.	Йодарен. ArI	Алкин. 	Лиганд	t, ч	Состав реакционной смеси по данным ГХ-МС. (%)			
					140	141	142	143
1	 140a	 141a	Np_3P	5	140a (6)	(-)	142a (94)	(-)
2	 140a	 141a	Ph_3P	4	140a (4)	(-)	142a (95)	(-)
3	 140a	 141b	Np_3P	5	(-)	(-)	142b (100)	(-)
4	 140b	 140c	Np_3P	14.5	140b (18)	(-)	142c (82%)	(-)

5			Np_3P	14.5	140b (67)	141b (22)	142d (11)	(-)
6			Np_3P	7	140a (14)	141d (5)	142e (62)	143a (18)
7			Ph_3P	7	140a (5)	141d (4)	142e (86)	143a (3)
8			Np_3P	10	140c (52)	141d (21)	142f (23)	143a (1)
9			Np_3P	17.5	140a (18)	141e (5)	142g (77)	(-)
10			Np_3P	10	140d (4)	141f (2)	142h (94)	143b (1)
11			Np_3P	18	(-)	141e (36)	142i (52)	143c (12)
12			Np_3P	16	140f (52)	141b (32)	142j (16)	(-)
13			Ph_3P	6	140f (6)	141d (5)	142k (80)	143a (4)
14			Np_3P	10	140f (38)	141d (2)	142k (2)	143a (58)
15			Ph_3P	4	140b (12)	141g (22)	142k (53)	143d (10)
16			Np_3P	7	140b (1)	141g (6)	142k (3)	143d (85)

17			Np_3P	12	140b (40)	141f (50)	142l (2)	143b (8)
18			Np_3P	18.5	140f (59)	141f (17)	142m (4)	143b (20)
19			Np_3P	16	140f (19)	141g (4)	142n (6)	143d (70)
20			$-^b$	26	140f (68)	141g (10)	142n (4)	143d (17)
21 ^c			Np_3P	16	140g (4)	141e (11)	(-)	143c (80)
22			Np_3P	17.5	140f (47)	141e (31)	142o (11)	143c (11)

^a Условия реакций: Лиганд (0.05 ммоль), CuI (0.025 ммоль), K_2CO_3 (0.75 ммоль), ДМФА (4 мл), 120°C;

^b без лиганда;

^c образуется фенол в качестве побочного продукта

Следует отметить, что ранее в различных реакциях Соногаширы, катализируемых Cu(I) без палладия, образование бута-1,3-диена не наблюдалось.^[1390-1392] Для целей сравнения мы реализовали аналогичное реакция с Ph_3P (система **A**).^[1390] В течение того же времени (7 ч) реакционная смесь содержит те же продукты, но бута-1,3-диин **143a** образуется в незначительных количествах (~ 3%, [оп. 7](#)). Было обнаружено, что присутствие ацетильных или карбоксильных групп в фенилацетилене, а также в йодарене ([см. оп. 5 и 8](#)) приводит к резкому снижению содержания продуктов реакции, вероятно, из-за образования более стабильного комплекса меди с карбонильной группой, который деактивирует систему **B'**.

Крос-сочетание йодбензолов (**140d,e**), содержащих группу NO_2 в орто- или мета-положении, как и в случае пара-йодонитробензола **140a** ([оп. 6, 7](#)) дает продукты Соногаширы ([оп. 9-11](#)). Однако присутствие электронодонорных (CH_3 , ^tBu) фрагментов в фенилацетилене приводит к значительному увеличению времени реакции (10 ч для Me и ~ 18 ч для ^tBu , [оп. 9-11](#)).

Деактивированные или незамещенные как фенилацетилены, так и йодоарены дают в основном бута-1,3-диины (оп. 14, 16, 19, 21). В опытах 5, 8, 12, 17, 18, 22 конверсия исходных реагентов является неполной.

Замена электроноакцепторной нитрогруппы электронодонорной (OCH_3) группой в арилиодиде незначительно изменяет соотношение продуктов реакции (система A^2 , 6 ч, оп. 13). Реакционная смесь содержит исходный йодид **140f** (6%), алкин-1 **141d** (5%), толан **142k** (80%) и бута-1,3-диин **143d** (4%). Система B^2 оказывается более чувствительной к введению менее реакционноспособного йодоарена **140f** в реакцию. Даже если продолжительность процесса увеличивается до 10 ч, реакционная смесь содержит 38% непрореагировавшего йодида **140f** и 2% конечного ацетилена **141d** (оп. 14). В то же время выход целевого продукта **142k** резко падает (2%), а содержание бута-1,3-диinov **143a** увеличивается до 58%. Присутствие электронодонорной метоксигруппы в ацетиленовом субстрате приводит к неожиданным результатам крос-сочетания. Например, когда иодбензол и 4-метоксифенилацетилен реагируют в системе A (4 часа), продукты образуются при следующем соотношении: 12% йодида **140b**, 22% алкина **141g**, 53% толана **142k** и 10% 1,4-бис(4-метоксифенил)бута-1,3-диина **143d** (оп. 15). Если в реакции используется Np_3P (система B^2 , 7 ч), то наблюдается преимущественное образование диина **143d** (85%) (оп. 16). Аналогичные результаты были также получены в оп. 19 и 21.

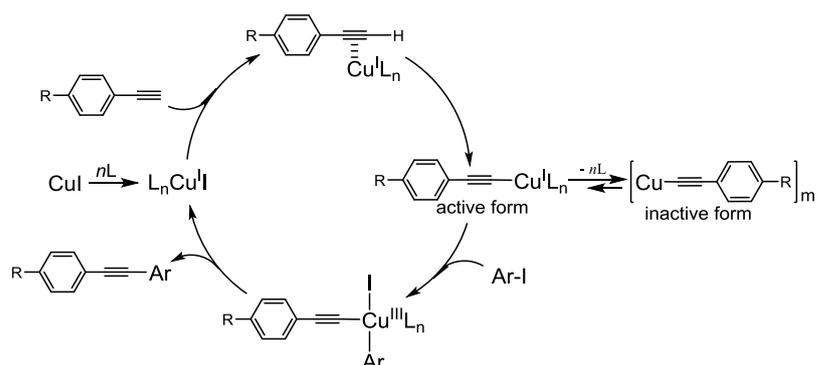
Присутствие электронодонорных (MeO , ^tBu , Me) групп в обоих реагентах, как и ожидается, снижает активность этих соединений в реакции Соногаширы (оп. 18–22). Даже через 18,5 ч (оп. 18) крос-сочетание является неполным: реакционная смесь содержит йодид **140f** (59%), алкин-1 **141f** (17%), толан **142m** (4%) и бута-1,3-диин **143b** (20%) по данным ГХ-МС.

Реакция той же пары исходных реагентов (**140f**–**141g**) в отсутствие лиганда значительно медленнее (оп. 20). После 26 часов нагревания основным компонентом реакционной смеси является йодид **140f** (68%).

Таким образом, был реализован эффективный катализ безпалладиевой версии реакции Соногаширы для арилиодидов или терминальных алкинов, активированных электроноакцепторными группами (NO_2) с использованием пары $\text{Np}_3\text{P}/\text{CuI}$. В этом случае самые высокие выходы дизамещенных ацетиленов (62–94%) согласуются с повышенной $\text{C}\equiv\text{N}$ -кислотностью этих алкинов-1. Наличие электронодонорной метоксигруппы как в галогеновых, так и в этинильных производных снижает выход дизамещенных алкинов (1,5–6%) и приводит к преимущественному образованию 1,4-дизамещенных бута-1,3-диinov (58–85%).

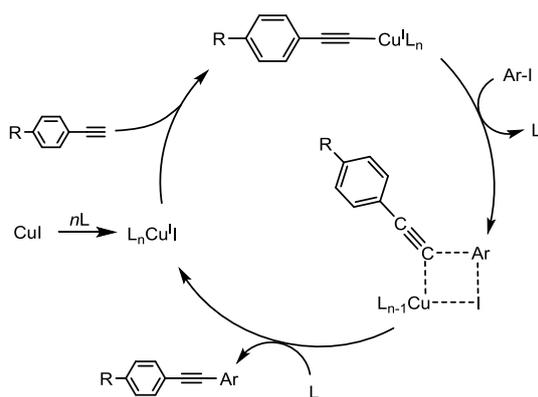
Механизм крос-сочетания по Соногашире является сложным явлением даже для его безпалладиевой версии на основе меди. Белецкая И. П. и соавторы^[1391] предложили механизм образования целевых интернальных алкинов с участием комплекса Cu(III).^[1393-1394] Предполагается, что реакция включает образование промежуточного ацетиленида меди, который может находиться в активной "и" неактивной "форме (схема 208). Мы считаем, что в нашем случае такой механизм также реализуется.

Схема 208. Механизм крос-сочетания



Поскольку Cu-катализируемая версия реакции Соногаширы протекает через промежуточные ацетилениды меди, мы не можем исключить альтернативный механизм этой реакции. Образование дизамещенных ацетиленов может происходить по согласованному механизму с участием четырехцентрового переходного состояния (схема 209).^[1395]

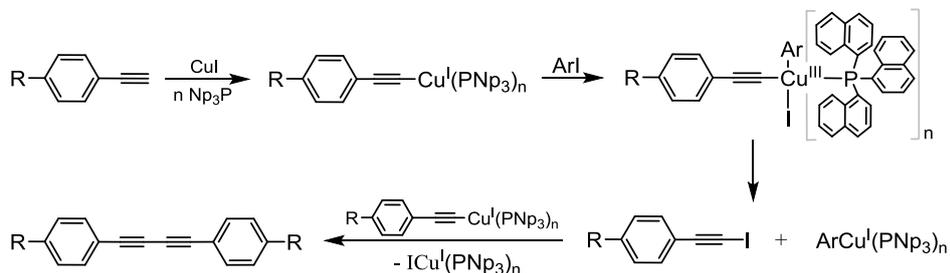
Схема 209. Альтернативный механизм крос-сочетания



Преобладающее образование бута-1,3-диенов, даже несмотря на тщательное поддержание инертной атмосферы, может быть рационализировано следующим образом. Во-первых, комплекс Cu(III) образуется при окислительном добавлении йодоарена к ацетилениду меди, как описано в (Схемы 209, 210).^[1391] Дальнейшее разложение этого комплекса может происходить альтернативным путем, то есть восстановительным удалением металлического арена и

йодэтиниларена, вероятно, из-за объемного лиганда. Взаимодействие (йодэтинил)арена с ацетиленидами меди дает бута-1,3-диины по реакции типа Кадио-Ходкевича (схема 185).

Схема 210. Возможный механизм образования бута-1,3-диinov



Таким образом, были разработаны подходящие методики синтеза арилацетиленов путем кросс-сочетания по Соногашире арилиодидов с терминальными алкинами с использованием Np_3P в качестве лиганда. Изучение нового лиганда три(1-нафтил)фосфина в безпалладиевой версии кросс-сочетания Соногаширы выявило две особенности. Во-первых, активность Np_3P в данной реакции арилиодидов и алкин-1, содержащих электроноакцепторные группы сопоставима с активностью Ph_3P . Во-вторых, впервые обнаружено, что реакция с субстратами, содержащими электронодонорные заместители, предпочтительно дает бута-1,3-диины. Такой ход реакции является неожиданным для не содержащей палладия $Cu(I)$ -катализируемой версии реакции Соногаширы.

3.3.2. Реакции фосфинатов и диселенофосфинатов аммония с солями металлов

Металлические дитиофосф(ин)аты используются в качестве флотационных коллекторов, реагентов для экстракции и анализа благородных металлов, добавок в смазочных маслах, а также реактивных строительных блоков.^[1396-1404] Их синтез и структурная химия хорошо установлена.^[1405-1410] Менее изучены их селеновые аналоги, т. е. деселенофосфинаты металлов и, соответственно, их синтез был значительно менее разработан.^[1411-1412] Между тем последние также представляют большой интерес, особенно в качестве одно-источниковых прекурсоров,^[1413-1414] синтетических строительных блоков^[1415-1418] и моделей для понимания схем разделения металлов.^[1419] Например, диселенофосфинаты $Zn(II)$, $Cd(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, $In(III)$ и $Eu(III)$ были успешно использованы в качестве одно-источниковых прекурсоров для роста наночастиц селенидов металла и тонких пленок.^[1420-1426] Совсем недавно было опубликовано получение полупроводниковых нанокристаллов $CdSe$ с использованием дифенилдиселенофосфина $Cd(II)$.^[1426]

Резко контрастируя с дитиофосфинатами,^[1396-1404] имеются лишь ограниченные примеры хорошо охарактеризованных (либо в твердом состоянии, либо в растворе) диселенофосфинатов,^[1411-1412] несмотря на регулярные сообщения об их применении.^[1413-1414, 1420-1426] Обычно комплексы диселенофосфинатов синтезируются посредством реакции метатезиса простых солей металлов с источниками свободных $[R_2PSe_2]$ анионов, например, щелочно-земельных или аммониевых диселенофосфинатов.^[1411-1412] Тем не менее, этот подход не всегда предсказуем, и иногда выход является не высоким, поскольку некоторые соли металлов могут действовать как окислители в отношении $[R_2PSe_2]$ анионов, ведущих к побочным продуктам.^[1411-1412] Диселенофосфинатные комплексы также были получены окислением фосфидов металлов (например, Li, K, Ni, Ca и Ba) с элементарным селеном,^[1427-1431] а также реакцией галогенидов металлов или ацетатов с бис(селенофосфинил)селенидами $(R_2P=Se)_2Se$.^[1201]

3.3.2.1. Реакция бис(2-фенилэтил)фосфината аммония с прекурсором $Cu(I)$ ⁴⁷

Необычный плоскоквадратный комплекс меди(I) был получен из фосфината триэтиламина $(PhCH_2CH_2)_2P(O)ONHEt_3$ и $[Cu(MeCN)_4]PF_6$, в центре плоскости квадрата Cu_4 которого координируется молекула воды (рисунок 44).

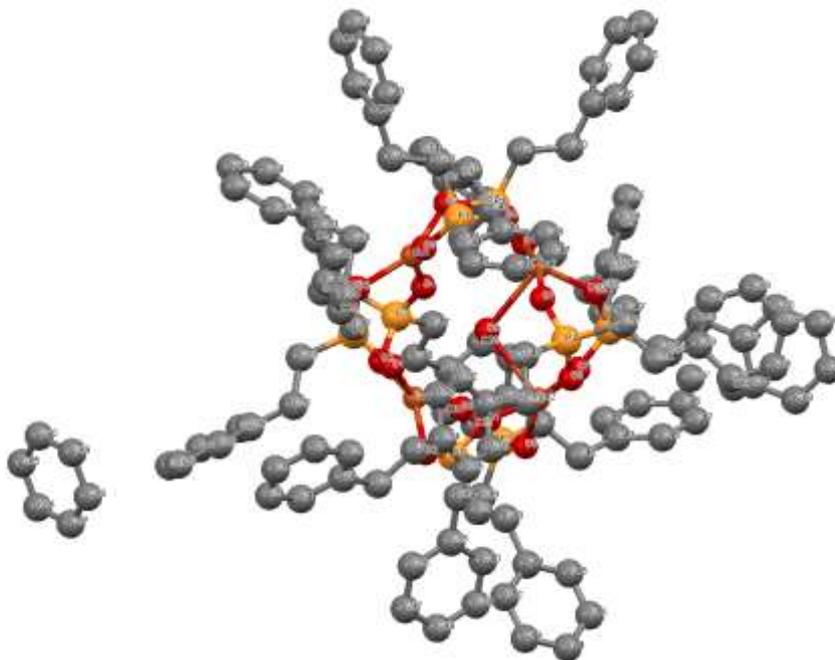


Рисунок 44. Молекулярная структура катионной части кластера – $[Cu_4(O_2P(CH_2CH_2Ph)_2)_8]$ при 30%-ной вероятности теплового эллипсоида (атомы водорода не показаны). Избранные длины связей [\AA] и валентные углы [$^\circ$]: $Cu(1)\cdots Cu(2)$ 3.901(1), $Cu(1)\cdots Cu(1)$ 4.303 (1), $Cu(2)\cdots Cu(2)$ 3.961(1), $Cu(2)-O(9)$ 2.551(1), $P(1)-P(2)$ 4.663(1), $P(1)-P(3)$ 3.838(1), $P(1)-P(4)$ 5.055(1), $P(2)-P(2)$

⁴⁷ Совместно с проф. Chen Wei Liu (Dong Hwa University, Taiwan)

3.899(1), P(2)-P(3) 4.848(1), P(3)-P(4) 4.847(1), P(4)-P(4) 3.924(1), Cu(1)-(O9) 3.140(4), P(2)-P(2)-P(3)-Cu(1) 16.82(0), P(1)-P(3)-P(4)-Cu(2) 8.80(0), P(3)-P(1)-P(2)-Cu(1) 15.54(0), P(3)-P(4)-P(4)-Cu(2) 6.31(0).

Фактически молекула центрального ядра представляет собой искаженный куб (углы 86.91° и 89.94°) в вершинах которого располагаются атомы фосфора, в центрах 4х граней которого находятся атомы меди [значения углов $P\cdots P\cdots P$ – в пределах $85.72\text{--}96.59^\circ$], где центр инверсии находится в центре куба. Кислород воды координируется исключительно только с 2 атомами меди практически в центре куба P_8 . Атомы меди незначительно выходят из плоскости граней куба P_8 . Два атома меди Cu(1) тетракоординированны атомами кислорода (2 атома O лежат в плоскости одной грани куба P_8 , тогда как 2 других выходят за пределы плоскости \sim на 1 Å), а два других Cu(2) пентакоординированны и вместе с 5 атомами O представляют собой искаженную квадратную пирамиду, в вершине которой находится O молекулы воды. Среднее расстояние Cu-Cu (4.016Å и варьируется в пределах 3.901–4.303 Å) меньше чем сумма их Вандер-Ваальсовых радиусов (4.32 Å).

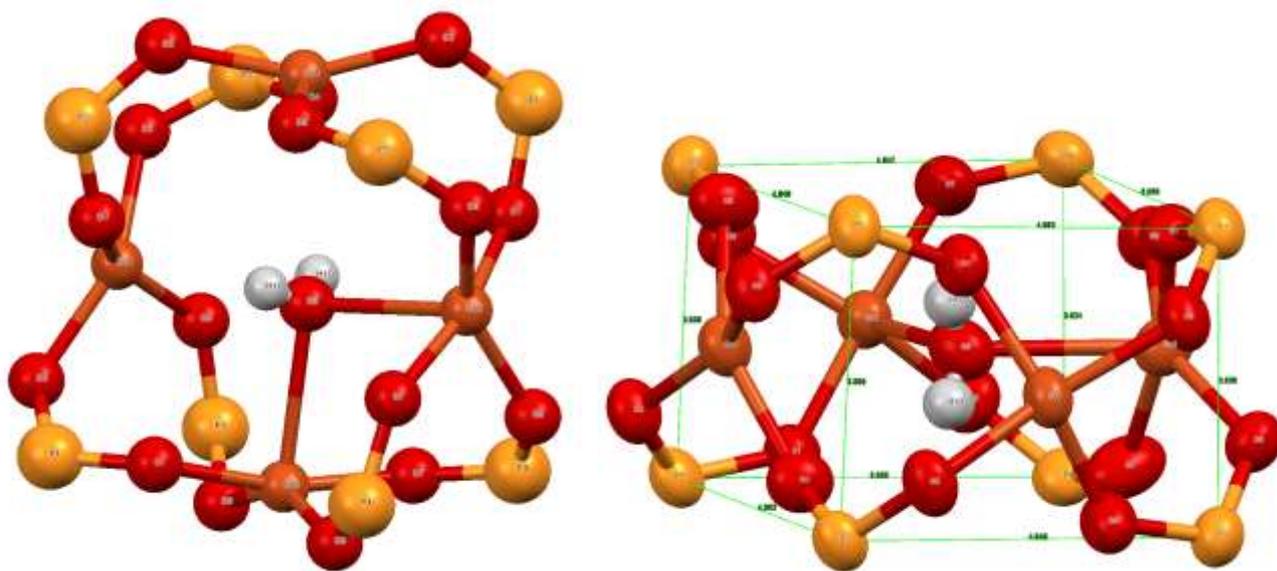


Рисунок 45. Молекулярная структура центральной части кластера $[Cu_4(O_2P(CH_2CH_2Ph)_2)_8]$.

3.3.2.2. Синтез 8-ядерных кластеров меди Cu(I) с диселенофосфинатными лигандами⁴⁸

Синтез металлокластеров длительное время привлекает внимание химиков. Эти соединения обладают широким спектром практически полезных свойств и находят применение как молекулярные распознаватели, катализаторы, хранилища газов, а также как молекулярные “клетки” для реакционноспособных или нестабильных молекул.^[1432-1434] Один из наиболее простых и эффективных методов синтеза металлокластеров основан на реакциях самосборки с

⁴⁸ Совместно с д.х.н. Артемьевым А.В. и проф. Chen Wei Liu (National Dong Hwa University, Taiwan)

участием ионов металлов и подходящих стабилизирующих лигандов.^[1435-1438] Последнее десятилетие наблюдается повышенное внимание к химии диселенофосфатов $[(RO)_2PSe_2]^-$, “dsep⁻”. Последние представляют класс анионных лигандов, интенсивно используемых для самосборки уникальных многоядерных металлокластеров.^[1411, 1439-1440] Так, Liu и др. впервые показали, что взаимодействие диселенофосфатов аммония с катионами металлов 11 группы – Cu(I),^[1441-1449] Ag(I)^[1450-1456] и Au(I)^[1457] в исключительно мягких условиях приводит к самосборке различных металлокластеров, состав и структура которых зависит от выбранного соотношения металл/лиганд. Например, реакция самосборки с участием $[Cu(MeCN)_4](PF_6)$ и диселенофосфатов аммония $[NH_4][Se_2P(OR)_2]$ (R = Pr, ⁱPr) протекает в мягких условиях, приводя к дикатионным восьмиядерным кластерам меди(I) состава $[Cu_8(Se_2P(OR)_2)_6](PF_6)_2$, содержащих в своей структуре дискретные пустотелые кубы Cu₈, стабилизированные шестью диселенофосфатными лигандами с некоординированным PF₆⁻ анионом.^[1449] Семейство анион-центрированных восьмиядерных кластеров меди(I) общей формулы $[Cu_8(X)(Se_2P(OR)_2)_6](PF_6)_n$ (X = H⁻ и F⁻,^[1449] Cl⁻,^[1445] Br⁻,^[1446] S²⁻^[1449] и Se²⁻^[1441]; n = 0 или 1) были синтезированы взаимодействием $[Cu(MeCN)_4](PF_6)$ с диселенофосфатами аммония $[NH_4][Se_2P(OR)_2]$ в присутствии источников (или доноров) соответствующих анионов.

В то же время структурные аналоги диселенофосфатов – диселенофосфинаты (R₂PSe₂⁻, “dsepi⁻”) до сих пор остаются незадействованными с синтезе металлокластеров. Насколько нам известно, в литературе описано всего несколько кластеров, содержащих диселенофосфинатные лиганды. Так, в 2006 г O'Brien с сотрудниками синтезировали четырехядерный кластер меди(I) состава $[Cu_4(Se_2P^iPr_2)_4]$ по реакции CuCl₂ с бис(диизопропилселенофосфинил)селенидом (ⁱPr₂PSe)₂Se, использованным в качестве донора диселенофосфинат-анионов [ⁱPr₂PSe₂]⁻.^[1201] Позже был получен комплекс серебра(I) состава $[Ag(Se_2P^iPr_2)]$ взаимодействием AgNO₃ с диселенофосфинатом триэтиламмония $[Et_3NH][Se_2P^iPr_2]$.^[1458] Хотя данные о структуре этого комплекса авторами не приводятся, на основании результата реакций между $[Ag(MeCN)_4](PF_6)$ и $[NH_4][Se_2P(OR)_2]$,^[1450-1456] можно предполагать что комплекс $[Ag(Se_2P^iPr_2)]$ также имеет кластерную структуру.

Вместе с тем, простые (моноядерные) диселенофосфинаты в настоящее время являются легкодоступными из вторичных фосфинов, элементного селена и различных оснований – гидроксидов щелочных металлов,^[1459] аммиака,^[804] аминов^[1460] или алкалоидов.^[1461]

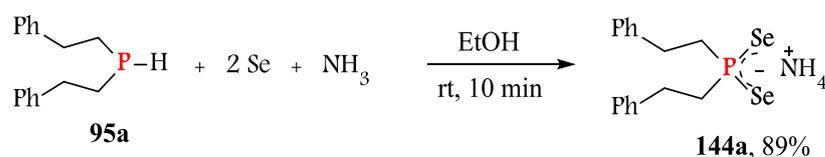
Однако, принимая во внимание различие в электронно-пространственном строении диселенофосфатов и диселенофосфинатов, можно ожидать, что реакционная способность этих соединений в синтезе металлокластеров может значительно различаться. Т.е. реакции самосборки с участием диселенофосфинатов могут приводить к принципиально другим

соединениям, структура которых отлична от таковых, образующиеся при использовании диселенофосфатов. Таким образом, исследование химического поведения диселенофосфинатов в реакциях самосборки металлокластеров представляет важную фундаментальную задачу в координационной химии.

В этой работе^[1417] нами были синтезированы представители восьмиядерных кластеров меди(I), содержащих диселенофосфинатные лиганды. Кластеры получались реакциями соли меди(I) – гексафторфосфата меди в виде ацетонитрильного комплекса $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)$ ^[1462-1463] с диселенофосфинатом аммония $[\text{NH}_4][\text{Se}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ (**144**) в отсутствии или в присутствии источников (или доноров) Se^{2-} , H^- , Cl^- , Br^- анионов, в качестве которых были использованы $[\text{Cs}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)(\text{H}_2\text{O})_4]$, NaBH_4 , $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$ и $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$, соответственно.

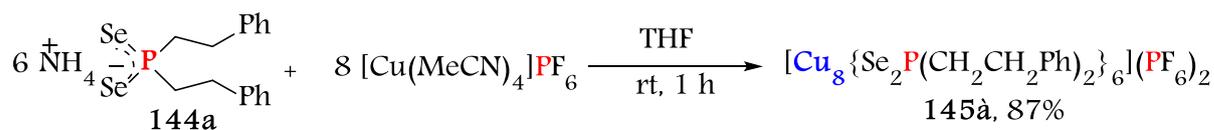
Бис(2-фенилэтил)диселенофосфинат аммония (**144**) получали трехкомпонентной реакцией между доступным бис(2-фенилэтил)фосфином (**95a**), элементарным селеном и аммиаком с выходом 89% по методике.^[804]

Схема 211.



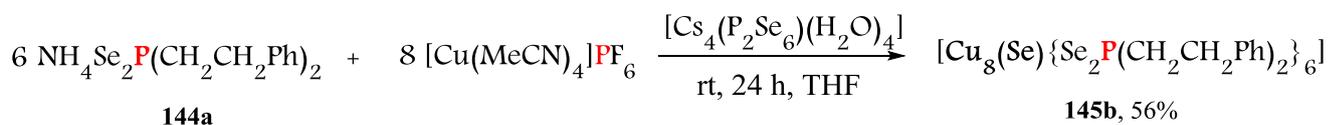
Эксперименты показали, что 8-ядерный кубический кластер меди(I) **145a** образуется с выходом 87% при реакции **144a** с $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)$ реагирует (мольное соотношение 3 : 4).

Схема 212.



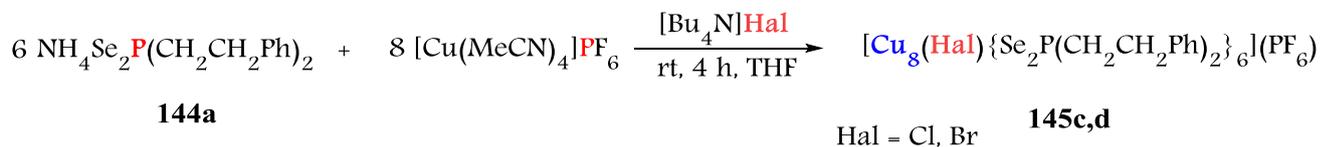
Селенид-центрированный нейтральный 8-ядерный кластер $[\text{Cu}_8(\text{Se})(\text{Se}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2)_6]$ (**145b**) нам удалось получить с выходом 56% по реакции $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)$ с **144a** в присутствии донора Se^{2-} анионов $[\text{Cs}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)(\text{H}_2\text{O})_4]$ (схема 163).

Схема 213.



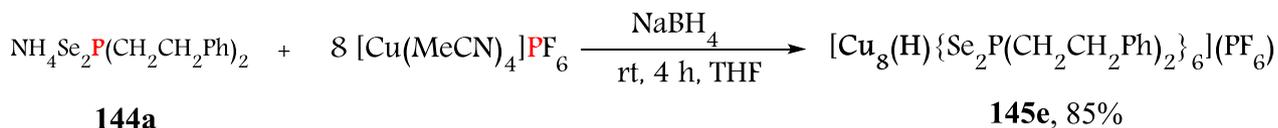
Диселенофосфинат **144a** при взаимодействии с $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)$ в присутствии $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$ или $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ (источники галогенид-анионов) в мольном соотношении 8:6:1 также приводит к галогенид-центрированным кубическим кластерам **145c,d** с высокими выходами (79% и 75%).

Схема 214.



Гидрид-центрированный 8-ядерный кластер меди(I) **145e** с выходом 85% был получен трехкомпонентной реакцией **144a** и $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)$ с участием NaBH_4 (донор гидрид-ионов) в мольном соотношении 8:6:1.

Схема 215.



Таким образом, основываясь на полученных результатах, можно сделать вывод, что координационное поведение диселенофосфинат-анионов подобно фосфатным аналогам.

Синтезированные кластеры **145a-e** полностью охарактеризованы методами мультядерной ЯМР (^1H , ^{31}P и ^{77}Se) спектроскопии, РСА и элементным анализом. Вольтамперометрическое исследование кластеров **145a-e** показало, что все они неустойчивы в к действию электрического тока. На полученных вольтамерометрических кривых наблюдаются только пики, соответствующие процессам окисления.

В ^{31}P ЯМР спектре кластеров **145** наблюдается единственный острый синглет, сопровождаемый одной парой ^{77}Se сателлитов. В отличие от диселенофосфатных аналогов, резонансные сигналы в ^{31}P ЯМР спектрах анион-центрированных кластеров (за исключением кластера **145e**) смещены в более сильное поле. Химические сдвиги ядер селена в ^{77}Se ЯМР спектрах оказались чувствительны к природе аниона и к величинам расстояний $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$. Отметим, что в ^{77}Se ЯМР спектре “пустотелого” кластера **145a** синглет (дублет, -7.7 м.д.) значительно смещен в слабое поле, в отличие от кластеров **145b-e** (дублеты, -139.3, -106.2, -114.3 и -135.8 м.д., соответственно). По данным ЯМР (раствор), атомы фосфора и селена диселенофосфинатных лигандов в кластерах **145b-e** являются химически эквивалентными.

В ^1H ЯМР спектрах синтезированных кластеров **2–6** присутствуют мультиплетные сигналы, соответствующие метиленовым протонам 2-фенилэтильных заместителей $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$. Кроме того, в спектре ^1H ЯМР кластера **145e**, присутствует уширенный синглет при -1.93 м.д., обусловленный наличием инкапсулированного гидрид-иона. Образование кластеров **145b–e** подтверждается также данными масс-спектрометрии. Так, все анион-центрированные кластеры при фрагментации образуют соответствующие катионы $[\text{Cu}_8(\text{X})(\text{Se}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2)_6]^{n+}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, n = 1; \text{X} = \text{Se}, n = 0$).

Кристаллическая структура кластеров 145. Все синтезированные кластеры охарактеризованы методом РСА. Установлено, что “пустотелый” кластер **145a** кристаллизуется в тригональной пространственной группе $R(-)3$, тогда как структурно-подобные анион-центрированные кластеры **145b–e** кристаллизуются в триклинной группе $R(-)1$. Молекулярные структуры соединений **145** образованы дискретными кластерами из восьми атомов меди, стабилизированными шестью диселенофосфинатными лигандами. Среднее расстояния $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ изменяются в следующем порядке: “пустотелый” кластер (3.260 \AA , **145a**) > Br-центрированный кластер (3.192 \AA , **145d**) > Cl-центрированный кластер (3.150 \AA , **145c**) > Se-центрированный кластер (2.943 \AA , **145b**) > H-центрированный кластер (2.917 \AA , **145e**). Таким образом, размер металлического ядра зависит как от радиуса инкапсулированного аниона, так и от его заряда. Подобная тенденция также характерна и для диселенофосфатных кластеров типа $[\text{Cu}_8(\mu\text{-X})(\text{Se}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2)_6]^{n+}$.^[1449] С увеличением радиуса инкапсулированного аниона, увеличиваются значения валентных углов Se–P–Se в лигандах: $115.94(16)^\circ$ для **145e**, $117.57(7)^\circ$ для **145a**, $119.57(12)^\circ$ для **145c**, $120.33(16)^\circ$ для **145d** и $120.52(12)^\circ$ для **145b**. Отметим, что синтезированные нами кластеры $[\text{Cu}_8(\text{X})(\text{Se}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2)_6]^{n+}$ являются самыми объемными из всех подобных кластеров, известных на настоящий момент.

Кластер 145a. Металлическое ядро (Cu_8) данного кластера имеет форму почти идеального куба. Этот куб стабилизирован шестью моноанионными диселенофосфинатными анионами, каждый из которых выступает в роли тетраметаллического–четырёхкоординированного (μ_2, μ_2) лиганда. По данным РСА, ядро кластера (рис. 46) структурно подобно ядру аналогичного соединения – $[\text{Cu}_8(\text{Se}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2)_6]^{2+}$.^[1449] Кластер **145a** является вторым примером (после $[\text{Cu}_8(\text{S}_2\text{PPh}_2)_6]^{2+}$ ^[1464]) пустотелого Cu_8 кластерного соединения с 6-ю дихалькогенофосфинатными лигандами. В кластере **145a** атомы меди располагаются в вершинах почти идеального куба [значения углов $\text{Cu}\cdots\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ – в пределах $88.92(5)$ – $90.50(5)^\circ$], где центр инверсии находится в центре куба. В тоже самое время кластер $[\text{Cu}_8(\text{S}_2\text{PPh}_2)_6]^{2+}$ имеет менее симметричный Cu_8 каркас ($\text{Cu}\cdots\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ углы находятся в пределах $87.82(4)^\circ$ – $92.97(4)^\circ$).

Каждый атом Cu имеет тригонально-планарное окружение из трех атомов селена. Двенадцать атомов селена шести диселенофосфинатных лигандов расположены в вершинах слегка искаженного икосаэдра. Все шесть атомов фосфора и двенадцать атомов селена являются эквивалентными, что подтверждается также данными ^{31}P и ^{77}Se ЯМР спектроскопии (см. выше). Среднее “расстояние укуса” диселенофосфинатных лигандов составляет 3.758(1) Å. Расстояния между соседними атомами меди Cu...Cu (рис. 46) незначительно превышает соответствующие значения для подобного кластера $[\text{Cu}_8(\text{Se}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2)_6]^{2+}$ [3.216(1)–3.220(1) Å].^[1449] В кластере $[\text{Cu}_8(\text{S}_2\text{PPh}_2)_6]^{2+}$ расстояния Cu...Cu – в пределах 3.1275(16)–3.2861(14) Å.^[1464] Все P-Se связи в соединении **145a** практически эквивалентны [2.192(2) и 2.201(2) Å]. Расстояния Cu-Se [2.3435(11)–2.3499(8) Å] сопоставимы с таковыми для подобных кластеров.^[1449]

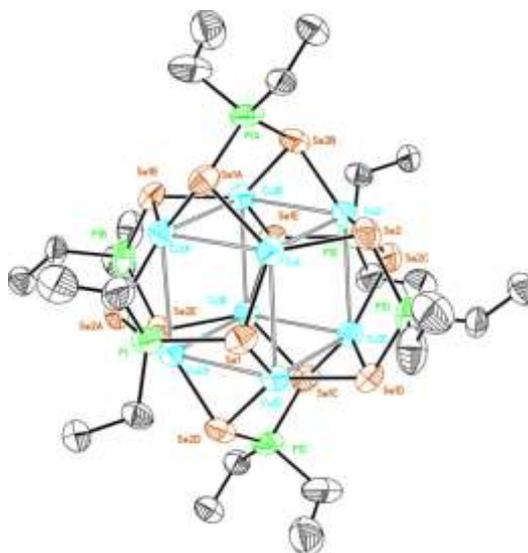


Рисунок 46. Молекулярная структура катионной части кластера **145a** – $[\text{Cu}_8(\text{Se}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2)_6]^{2+}$ при 30%-ной вероятности теплового эллипсоида (атомы водорода и фенильные группы не показаны). Избранные длины связей [Å] и валентные углы [°]: Cu(1)··Cu(2) 3.237(1), Cu(1)··Cu(1A) 3.282(1), Se(1)-Cu(1) 2.3463(10), Se(1A)-Cu(1) 2.3435(11), Cu(1)-Se(2) 2.3469(10), Cu(2)-Se(2) 2.3498(8), Cu(2)-Se(2B) 2.3498(8), Cu(2A)-Se(2A) 2.3499(8), Se(1)-P(1) 2.192(2), Se(2)-P(1) 2.201(2), Cu(1)-Se(1)-Cu(1) 88.84(4), Cu(1)-Se(2)-Cu(2) 87.14(4), Se(1)-P(1)-Se(2A) 117.57(7).

Кластер 145b. Селенид-центрированный октаядерный кластер **145b** также имеет кубическую структуру (рис. 47). Этот нейтральный кластер изоструктурен галогенид-центрированным кластерам **145c,d** (см. ниже). Каждый из атомов меди ядра Cu_8 прочно связан с центральным атомом селена ($\mu_8\text{-Se}$): расстояния Cu-Se_{центр.} в пределах 2.5448(13)–2.5518(12) Å при сумме Ван-дер-Ваальсовых радиусов меди и селена 3.3 Å.^[1465] Диселенофосфинат-анионы выступают в роли “тетраметаллических-четырёхкоординированных” (μ_2, μ_2) мостиковых лигандов. Углы Cu-Cu-Cu близки по величине к 90° [среднее значение 90.2(3)°]. 12 атомов селена располагаются в вершинах образованного ими икосаэдра. Каждый атом меди координирован

тремя атомами селена трех соседних диселенофосфинатных лигандов. Расстояния между соседними атомами меди, Cu...Cu [2.9140(16)–2.9764(18) Å], приблизительно на 0.2 Å короче, чем в хлорид-центрированном кластере **145c** (см. ниже). Другой набор длин связей Cu–Se и расстояний укуса Se...Se соответствует, наблюдаемым в родственным системам,^[1449] но последний на 0,2 Å длиннее по сравнению с предшественником, [NH₄][Se₂P(CH₂CH₂Ph)₂].^[1460] Среднее «расстояние укуса» составляет 3,807(2) Å, а углы связи Se – Cu – Se составляют от 114,27 до 117,07°. Однако расстояния P–Se [2,186(3)–2,194(3) Å] больше, чем в **145a** и **145e**, в отличие от фосфатных аналогов.^[1449] Среднее расстояние Cu–Se(dsepi) составляет 2.447 Å. Расстояния между центральным атомом селена (μ_8 -Se) и периферическими атомами меди лежат в пределах 2.5448(13)–2.5519(12) Å. Отметим, что аналогичные значения для кластера [Cu₈(μ_8 -Se)(Se₂P(OⁱPr)₂)₆]²⁺ составляют 2.506(3)–2.577(5) Å.^[1441]

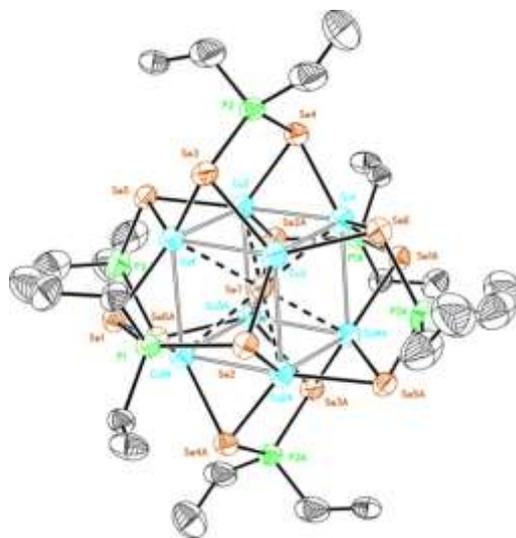


Рисунок 47. Молекулярная структура кластера **145b** - [Cu₈(μ_8 -Se)(Se₂P(CH₂CH₂Ph)₂)₆] при 30%-ной вероятности теплового эллипсоида (атомы водорода и фенильные группы не показаны). Диапазоны избранных длин связей [Å] и валентных углов [°]: Cu...Cu 2.9140(16)–2.9764(18), Cu–Se_{центр.} 2.5448(13)–2.5518(12), Se–Cu 2.4399(15)–2.4668(17), Se–P = 2.186(3)–2.194(3), P–C 1.715(17)–1.939(19), Cu–Se–Cu 72.50(5)–75.04(5), Cu–Cu–Cu 89.34(5)–90.59(5), Se–P–Se 120.04(12)–120.30(12), C–P–C 101.0(8)–107.2(5).

Кластеры 145c,d. Молекулярные структуры монокатионных хлорид-бромидцентрированных кластеров **145c,d** представлены дискретными кубиками, образованными восемью атомами меди. Каждый куб Cu₈ стабилизирован шестью диселенофосфинатными лигандами. Атомы меди слабо связаны с центральным галогенид-анионом; PF₆[–] анион играет роль несвязанного противоиона (рис. 48 и 49). Расстояния Cu...Cu в кластере **145c** [3.134(2)–3.162(2) Å], примерно на 0.1 Å короче таковых для **145a**, что является, по-видимому, следствием «сжатия» клетки Cu₈, обусловленного наличием внутри нее заряженного хлорид-аниона. Отметим, что в кластере [Cu₈(μ_8 -Cl)(S₂PPh₂)₆]²⁺ расстояния Cu...Cu

еще короче, чем в **145c**.^[1464] В кластере **145d** расстояния Cu...Cu [3.176(2)–3.207(2) Å] немного больше, чем аналогичные для хлорид-центрированного кластера **145c**. Каждый атом меди в обоих кластерах имеет тригонально-планарное окружение из трех атомов селена трех соседних диселенофосфинат-анионов. Ядра Cu₈ кластеров имеют форму практически идеального (высокосимметричного) ион-центрированного куба: величины углов Cu–X–Cu лежат в диапазоне 70.28(4)–70.90(4)° (для **145c**) и 70.17(4)–70.77(5)° (для **145d**), что сопоставимо с ожидаемым значением (70.53°) для идеального ион-центрированного куба. Средние значения длин связей Cu–Se [2.385(5) Å для **145c** и 2.392(2) Å для **145d**] немного больше по сравнению с таковыми для “пустотелого” кластера **145a**. Атом хлора в кластере **145c** имеет кубическое окружение из восьми атомов меди: расстояния Cu–Cl лежат в диапазоне 2.697(2)–2.746(1) Å, что сравнимо с соответствующими величинами [2.6613(5)–2.6804(9) Å] для структурно подобного кластера [Cu₈(μ₈-Cl)(S₂PPh₂)₆]²⁺.^[1464] В кластерах **145c,d** металлический каркас Cu₈ вписан в слегка искаженный икосаэдр Se₁₂, образованный атомами селена шести диселенофосфинатных лигандов. Среднее значение расстояния Cu–Br в кластере **145d** равно 2.7645(7) Å. Длины всех связей P–Se в кластере **145c** практически совпадают [2.191(3)–2.196(3) Å], тогда как в кластере **145d** их диапазон несколько шире [2.185(4) to 2.202(4) Å].

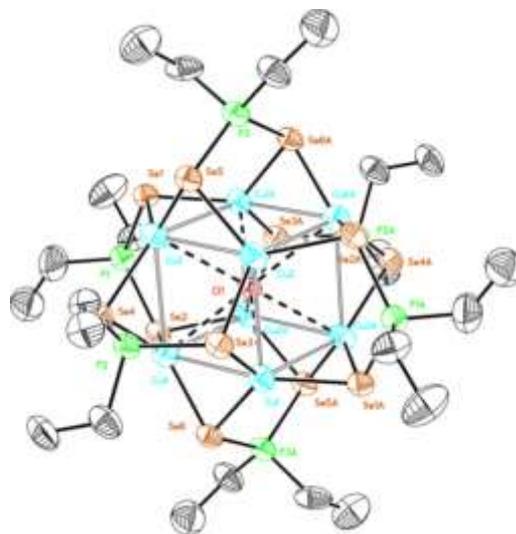


Рисунок 48. Молекулярная структура катионной части кластера **145c** – [Cu₈(μ₈-Cl)(Se₂P(CH₂CH₂Ph)₂)₆]⁺ при 30%-ной вероятности теплового эллипсоида (атомы водорода и фенильные группы не показаны). Диапазоны избранных длин связей [Å] и валентных углов [°]: Cu...Cu 3.134(2)–3.162(2), Cu–Cl 2.6974(13)–2.7464(13), Se–Cu 2.3763(15)–2.3953(15), Se–P 2.191(3)–2.196(3), P–C 1.795(12)–1.871(14), Cu–Se–Cu 82.00(5)–83.36(5), Cu–Cu–Cu 89.25(5)–90.88(5), Se–P–Se 119.20–119.77, C–P–C 107.8(7)–112.7(8).

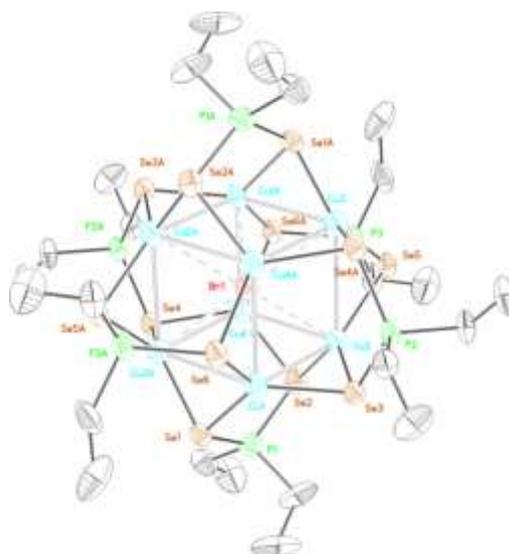


Рисунок 49. Молекулярная структура катионной части кластера **145d** – $[\text{Cu}_8(\mu_8\text{-Br})(\text{Se}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2)_6]^+$ при 30%-ной вероятности теплового эллипсоида (атомы водорода и фенильные группы не показаны). Диапазоны избранных длин связей [Å] и валентных углов [°]: Cu⋯Cu 3.176(2)-3.207(2), Cu-Br 2.7341(16)-2.7859(16), Se-Cu 2.3836(18)-2.4028(19), Se-P 2.185(4)-2.202(4), P-C 1.812(16)-1.851(15), Cu-Se-Cu 83.01(6)-84.26(6), Cu-Cu-Cu 89.19(6)-91.00(6), Se-P-Se 120.01(14)-120.52(16), C-P-C 108.6(6)-111.7(9).

Кластер 145e. По данным PCA, молекулярная структура данного монокатионного кластера образована гидрид-центрированным четырехкрытым тетраэдром Cu_8 (точечная группа T_d), стабилизированным шестью диселенофосфинатными лигандами (рис. 50). Гексафторфосфат-анион PF_6^- является свободным противоионом. Кластер представляет собой трехмерный каркас, включающий сердцевину из 8 атомов меди с геометрией слегка искаженного тетраэдра с четырьмя концами, содержащего инкапсулированный гидрид-анион, связанный с четырьмя атомами меди Cu1, Cu4, Cu2A и Cu3A (сокращенно Cu_v) в 4-х кратный режим координации. Четыре этих атома меди составляют внутренний тетраэдр, а 4 других атома меди располагаются над его треугольными гранями Cu1B, Cu2', Cu3' и Cu4B (сокращенно Cu_{cap}). Каждый шапочный атом Cu находится почти в одной плоскости с координированными им тремя атомами Se.

Расстояния между атомами меди $\text{Cu}_v\text{-Cu}_v$, которые образуют тетраэдр, лежат в пределах 2,866(4) – 2,958(5) Å, которые на 0,1 Å короче, чем для $[\text{Cu}_8(\text{H})(\text{Se}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2)_6]^+$.^[1449] Однако расстояния между атомами меди в вершине до захваченных атомов меди ($\text{Cu}_v\text{-Cu}_{\text{cap}}$) варьируются от 2,712(5) до 2,759(5) Å и короче, чем расстояния $\text{Cu}_v\text{-Cu}_v$. Эти расстояния немного меньше, чем те, которые наблюдаются в $[\text{Cu}_8(\text{H})(\text{Se}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2)_6]^+$,^[1449] что говорит о сравнительно лучшей упаковке в **145e**.

Все междерные расстояния Cu–Cu короче, чем те, которые определены в гидридном октаядерном кластере меди $[\text{Cu}_8(\text{H})(\text{Se}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2)_6]^+ [1449]$ и в пустотелом кластере **145a**, что свидетельствуют о более плотной упаковке атомов меди в **145e**. Все лиганды «dsepi» демонстрируют тетраметаллический–четырёхкоординированный способ связывания для координационных бабочек Cu_4 , образованных двумя атомами Cu_{cap} и двумя атомами Cu_v , где положение шарнира – это край тетраэдра, а концы крыльев – это два шапочных атома Cu.

Средний двугранный угол у бабочек Cu_4 ($\sim 152^\circ$) практически идентичен углу в $[\text{Cu}_8(\text{H})(\text{Se}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2)_6]^+ [1449]$. В отличие от своего предшественника **145a**, который имеет практически идентичную длину связи Cu–Se $\sim 2,3414 \text{ \AA}$, в **145e** выявлены два вида расстояний Se–Cu, а именно $\text{Cu}_v\text{-Se}$ и $\text{Cu}_{\text{cap}}\text{-Se}$, каждый из которых в среднем составляет 2,574(04) и 2,294(7), более короткое расстояние связано с кончиком крыла Cu_{cap} . Усредненное расстояние между прикусами $\text{Se}\cdots\text{Se}$ составляет 3,7096(7) \AA в **145e** и короче, чем в предшественнике **145a**, всего на 0,0685 \AA . Расстояния P–Se лежат в диапазоне 2,180(3)–2,195(4) \AA и немного длиннее, чем те, которые наблюдаются в $[\text{Cu}_8(\text{H})(\text{Se}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2)_6]^+ [1449]$.

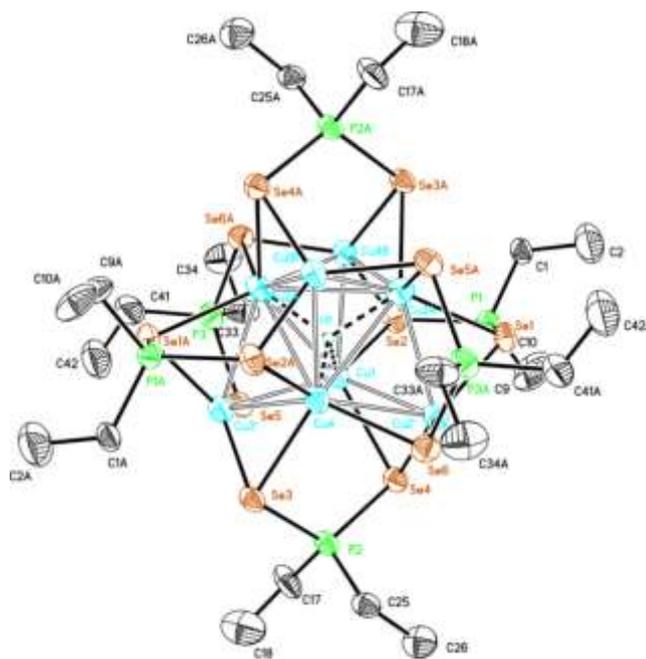


Рисунок 50. Молекулярная структура катионной части кластера **145e** – $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-H})(\mu_3\text{-Cu})_3(\text{Se}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2)_6]^+$ при 30%-ной вероятности теплового эллипсоида (атомы водорода и фенильные группы не показаны). Диапазоны избранных длин связей [\AA] и валентных углов [$^\circ$]: $\text{Cu}_v\text{-Cu}_v$ 2,866(4)–2,958(5), $\text{Cu}_v\text{-Cu}_{\text{cap}}$ 2,712(5)–2,759(5), $\text{Cu}_v\text{-Se}$ 2,542(4)–2,573(4), $\text{Cu}_{\text{cap}}\text{-Se}$ 2,277(3)–2,316(4), $\text{Se}\cdots\text{Se}$ (bite) 3,709–3,710, Se-P = 2,180(3)–2,195(4), P-C 1,799(12)–1,842(14), Se-P-Se 115,82(16)–116,17(14), C-P-C 106,2(6)–113,7(9), Cu_v – атомы Cu, расположенные в вершинах тетраэдра; Cu_{cap} – атомы Cu, расположенные на гранях тетраэдра.

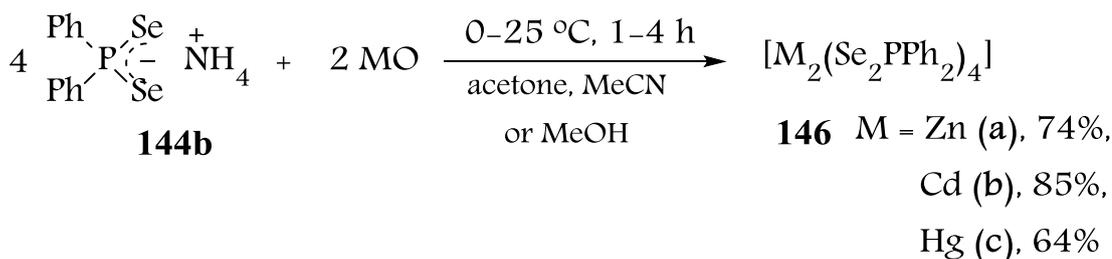
Таким образом, синтезированы представители 8-ядерных кластеров меди(I), стабилизированных диселенофосфинатными лигандами.^[1417] Установлено, что взаимодействие соли меди $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)$ с диселенофосфинатом аммония протекает в исключительно мягких условиях (комнатная температура, 1 ч), приводя к кубическому кластеру $[\text{Cu}_8(\text{Se}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2)_6](\text{PF}_6)_2$ с почти количественным выходом. Вместе с тем, проведение этой реакции в тех же условиях, но в присутствии $[\text{Cs}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)(\text{H}_2\text{O})_4]$ (использован как донор Se^{2-} анионов), приводит к самосборке нейтрального селенид-центрированного кластера $[\text{Cu}_8(\mu_8\text{-Se})(\text{Se}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2)_6]$. Показано, что трехкомпонентная реакция с участием соли меди $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)$, диселенофосфината аммония и NaBH_4 , Bu_4NCl или Bu_4NBr (доноры и источники гидрид-, хлорид- и бромид-анионов) протекает при комнатной температуре с образованием соответствующих анион-центрированных Cu_8 кластеров – $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-H})(\mu_3\text{-Cu})_4(\text{Se}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2)_6](\text{PF}_6)$, $[\text{Cu}_8(\mu_8\text{-Cl})(\text{Se}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2)_6](\text{PF}_6)$ или $[\text{Cu}_8(\mu_8\text{-Br})(\text{Se}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2)_6](\text{PF}_6)$, соответственно. Известно, что некоторые гидридные комплексы $\text{Cu}(\text{I})$ являются хорошими катализаторами реакций восстановления $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$, восстановительного присоединения.^[1466] Методом РСА установлено, что структура всех синтезированных кластеров, кроме гидрид-центрированного, образована кубом Cu_8 , вписанным внутрь икосаэдра Se_{12} , образованного атомами селена шести диселенофосфинатных групп, каждая из которых выступает в роли тетрадентатного мостикового лиганда (μ_2, μ_2). Дикаationный кластер $[\text{Cu}_8(\text{Se}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2)_6](\text{PF}_6)_2$ содержит пустой куб Cu_8 , стабилизированный шестью диселенофосфинатными группами. Хлорид-, бромид- и селенид-центрированные кластеры – изоструктурны, они содержат в своей структуре анион-центрированный куб Cu_8 . В то же время, гидрид-центрированный кластер содержит четырехшпачный тетраэдр Cu_8 (группа симметрии T_d), внутри которого расположен гидрид-ион. Полученные данные свидетельствуют о том, что координационные свойства диселенофосфинат-анионов в реакциях с катионами меди(I) практически не отличаются от таковых для диселенофосфат-анионов $(\text{RO})_2\text{PSe}_2^-$, несмотря на различие в их электронном и пространственном строении. Эти результаты принципиально дополняют координационную химию диселенофосфинатов, а также вносят вклад в методологию синтеза металлокластеров на основе многокомпонентных реакции.

3.3.2.3. Синтез Zn(II), Cd(II) и Hg(II) комплексов с диселенофосфинатными лигандами⁴⁸

Здесь мы сообщаем о новом синтетическом пути к 12 группе диселенофосфинатов, а также о их первой характеристике как в твердом состоянии, так и в растворе. Этот эффективный подход основан на исходной реакции оксидов металлов с диселенофосфинатом аммония, $\text{NH}_4[\text{Se}_2\text{PPh}_2]$, который теперь легко получается непосредственно из коммерчески доступного дифенилфосфина, элементарного селена и аммиака.^[804]

Мы обнаружили, что соль $\text{NH}_4[\text{Se}_2\text{PPh}_2]$ (**144b**) реагирует с соответствующими оксидами металлов (II) в молярном соотношении 2 : 1 с получением диселенофосфинатов Zn (**146a**), Cd (**146b**) и Hg (**146c**) с выходами 64–85% (не оптимизированы), **Схема 215**.^[1467] Реакция легко протекает в растворе ацетонитрила, ацетона или дихлорметана в мягких условиях (0–25°C, 1–4 ч). Примечательно, что соль **144b** действует в этой реакции как синтетический эквивалент диселенофосфиновой кислоты (HSe_2PPh_2), до сих пор неизвестной в свободной форме.

Схема 215.



Следует отметить, что имеющаяся диэтиламмониевая соль,^[1460] $\text{Et}_2\text{NH}_2[\text{Se}_2\text{PPh}_2]$ (**144c**), также может быть успешно использована для синтеза **146** вместо аммониевой соли **144b**. Основным преимуществом разработанного синтетического протокола является доступность исходных материалов: используемые оксиды представляют собой самые дешевые источники Zn, Cd и Hg. Высокие выходы, мягкие условия, и относительно короткое время реакции также демонстрируют синтетическую эффективность раскрытого протокола. Примечательно, что процедура выделения настолько проста, что ожидаемые побочные продукты реакции, то есть аммиака и воды, легко отделяются от целевых соединений. Поэтому этот инновационный протокол является удобным как для лабораторий, так и для дальнейшего расширения.

Отмечено, что вышеуказанная реакция протекает хемоселективно, так что образуются только комплексы типа $[\text{M}_2(\text{Se}_2\text{PPh}_2)_4]$. Интересно, что использование обычных источников цинка, например, ZnCl_2 вместо ZnO приводит к самосборке четырехъядерного Se-центрированного кластера $(\text{Zn}_4(\text{Se})[\text{Se}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2]_6)$ с хорошим выходом (образование

ожидаемого продукта **2** не наблюдалось). Полученные комплексы **146** были полностью охарактеризованы рентгено-структурным анализом, ESI-MS, а их растворы ^1H , ^{31}P , ^{77}Se ЯМР (включая VT ^{31}P ЯМР) спектроскопиями. Данные элементарного анализа соединений подтверждает их состав. Спектры ESI-MS **146** демонстрируют пики при m/z 1162.6, 1254.6 и 1430.6 соответственно, отнесенный к видам $[\text{M}_2(\text{Se}_2\text{PPh}_2)_3]^+$, образованный путем исключения одного «диселенофосфинатного» лиганда из исходных комплексов.

Согласно рентгеноструктурному исследованию, соединения **146** являются изоструктурными и кристаллизуются в триклинной пространственной группе $P(-)1$ с одной молекулой на элементарную ячейку. Эти комплексы обнаруживают димерную структуру $[\text{M}_2(\text{Se}_2\text{PPh}_2)_4]$ (рис.51–53), содержащую 8-членное кольцо $(\text{MSePSe})_2$, которое принимает креслообразную конформацию (сравни геометрию седловой формы такого кольца в $\text{Zn}_2[\text{Se}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2]_4$,^[1468] $\text{Cd}_2[\text{Se}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2]_4$ ^[1469] и $\text{Cd}_2[\text{Se}_2\text{P}(\text{OMe})\text{Ph}]_4$ ^[1470]). В кольце атомы металла соединены двумя мостиковыми (μ^2 , η^2) «диселенофосфинатными» лигандами. Два других лиганда хелатируются (η^2) с каждым атомом металла, так что последний имеет искаженную тетраэдрическую геометрию. Как и ожидалось, атомы P имеют искаженное тетраэдрическое окружение. Специфической особенностью соединений **146** является отсутствие селенофильных $\text{Se}\cdots\text{Se}$ -взаимодействий, характерных для многих диселенофосф(ин)атов металлов.^[1411–1412, 1471–1475] В комплексе **146a** две соседние пары Zn-Se внутри цикла $(\text{ZnSePSe})_2$ образуют по существу плоское ядро Zn_2Se_2 , причем средний угол связи составляет 90.0° . Из-за длинных расстояний Zn(1)–Se(3A) и Zn(1A)–Se(3) (3.447 Å) между несвязанными атомами Zn(1) и Se(3) нет трансанулярных взаимодействий, сравни сумму их Ван-дер-Ваальсовых радиусов = 3.29 Å.^[1465] Внутримолекулярное расстояние Zn–Zn составляет 4.247 Å, что почти совпадает с наблюдаемой длиной, 4.316 Å, в дисселенофосфатном аналоге, $\text{Zn}_2[\text{Se}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2]_4$.^[1468] В серии подобных Zn-комплексов: $[\text{Zn}_2(\text{S}_2\text{PEt}_2)_4]$, $\text{Zn}_2[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})\text{An}]_4$, $\text{Zn}_2[\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})\text{Fc}]_4$, $\text{Zn}_2[\text{S}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2]_4$ и $\text{Zn}_2[\text{S}_2\text{P}(\text{OCy})_2]_4$ также обладают димерной структурой.^[1396–1404, 1476]

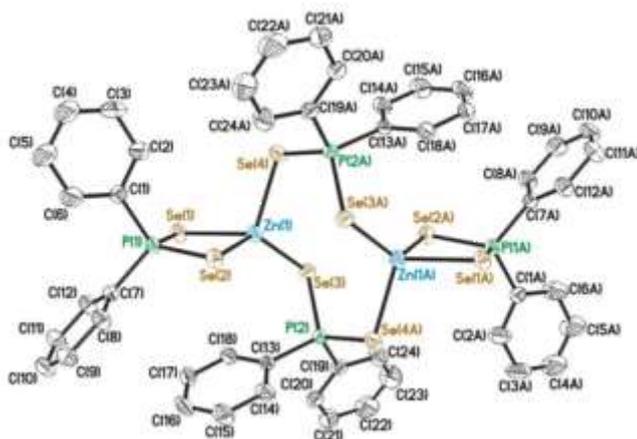


Рисунок 51. Молекулярная структура $[\text{Zn}_2(\text{Se}_2\text{PPh}_2)_4]$ (**146a**), при 50%-ной вероятности теплового эллипсоида (атомы водорода опущены для ясности). Избранные длины связей (Å) и углы (°): P(1)-Se(1), 2.1655(12); P(1)-Se(2), 2.1847(13); P(2)-Se(3), 2.1745(12); P(2)-Se(4), 2.1705(12); Se(1)-Zn(1), 2.5519(7); Se(2)-Zn(1), 2.4491(7); Se(3)-Zn(1), 2.4322(7); Se(4)-Zn(1), 2.4756(7); Se(1)-P(1)-Se(2), 107.89(5); Se(4)-P(2)-Se(3), 115.12(5); Se(3)-Zn(1)-Se(4), 102.59(3); Se(2)-Zn(1)-Se(1), 89.35(2).

В отличие от **146a**, в пределах 8-членного цикла **146b** имеются слабые трансанулярные взаимодействия $\text{Cd}(1)\cdots\text{Se}(3)$ (межатомное расстояние 3.256 Å по сравнению с суммой радиусов ван дер Ваальса 3.48 Å^[1465]), что делает $(\text{CdSePSe})_2$ ядро квази-трициклическим. Примечательно, что $\text{Cd}_2[\text{Se}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2]_4$ не обнаруживает трансанулярных контактов $\text{Cd}\cdots\text{Se}$ в цикле $(\text{CdSePSe})_2$, тогда как $\text{Cd}_2[\text{Se}_2\text{P}(\text{OMe})\text{Ph}]_4$ показывает только одно слабое взаимодействие $\text{Cd}\cdots\text{Se}$ (около 3.34 Å).^[1470] Внутримолекулярное расстояние $\text{Cd}\cdots\text{Cd}$ (4.087 Å) в **146b** немного короче, чем в $\text{Cd}_2[\text{Se}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2]_4$ (4.236 Å).^[1469]

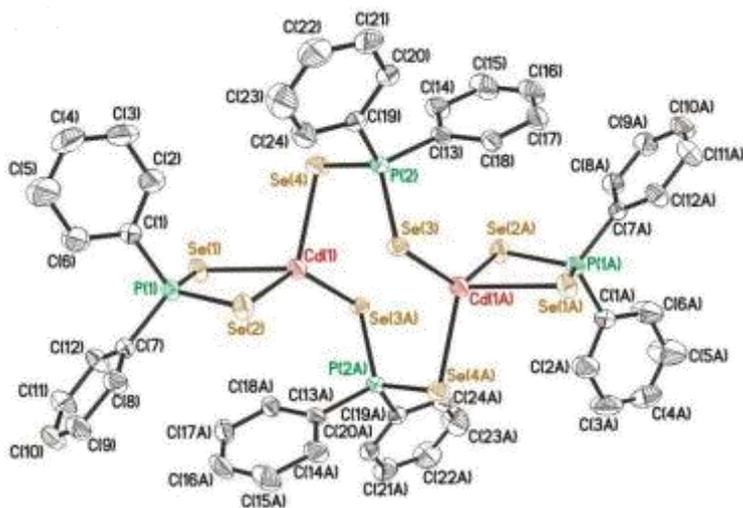


Рисунок 52. Молекулярная структура $[\text{Cd}_2(\text{Se}_2\text{PPh}_2)_4]$ (**146b**), при 50%-ной вероятности теплового эллипсоида (атомы водорода опущены для ясности). Избранные длины связей (Å) и углы (°): P(1)-Se(1), 2.1610(10); P(1)-Se(2), 2.1845(11); P(2)-Se(3), 2.1832(10); P(2)-Se(4), 2.1607(10); Cd(1)-Se(1), 2.7566(5); Cd(1)-Se(2), 2.6205(5); Cd(1)-Se(3), 2.6212(5); Cd(1)-Se(4),

2.6705(5); Se(1)-P(1)-Se(2), 110.43(5); Se(4)-P(2)-Se(3), 113.82(4); Se(2)-Cd(1)-Se(1), 83.131(15); Se(3)-Cd(1)-Se(4), 101.093(16).

Соединение **146c** представляет собой первый комплекс Hg, стабилизированный диселенофосфиновыми лигандами. Среди представителей серы только $[\text{Hg}_2(\text{S}_2\text{PPh}_2)_4]$,^[1477-1478] $[\text{Hg}(\text{S}_2\text{P}(\text{OR})\text{An})_2]_2$ (R= Et, ⁱPr)^[1479] и $[\text{Hg}(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})\text{Fc})_2]_2$ ^[1480] показывают димерный характер. Для сравнения, диселенофосфат Hg(II) показывает полимерную структуру $[\text{Hg}(\text{Se}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2)_2]_\infty$.^[1469] В мостиковой группе комплекса **146c** длины связей P-Se составляют 2.162 и 2.188 Å, а в хелатных кольцах расстояния P-Se составляют 2.154 и 2.200 Å. Расстояние Hg-Hg (4.006 Å) значительно короче, чем (5.772 Å) в $(\text{Hg}[\text{Se}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2]_2)_\infty$.^[1469] Удивительно, но нет никаких взаимодействий между не связанными атомами Hg и Se, несмотря на их принудительное сближение внутри цикла $(\text{HgSePSe})_2$. Действительно, расстояния Hg(1A)-Se(3) и Hg(1)-Se(3A) (3.636 Å) значительно длиннее суммы радиусов Ван-дер-Ваальса этих элементов, 3.45 Å^[1465] [сравни, «нормальную» длину связи Hg(1)-Se(3), 2.32 Å].

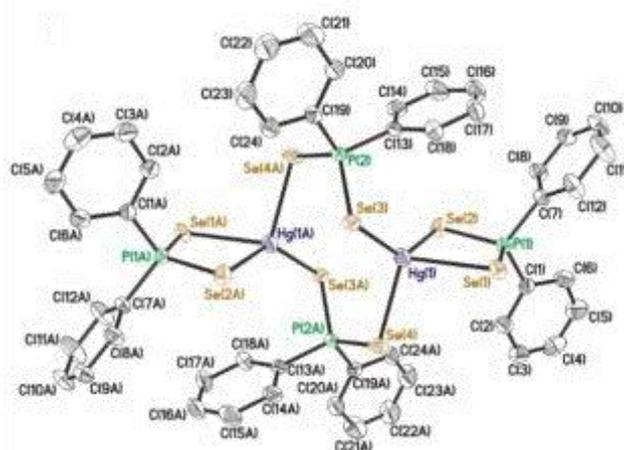


Рисунок 53. Молекулярная структура $[\text{Hg}_2(\text{Se}_2\text{PPh}_2)_4]$ (**146c**), при 50%-ной вероятности теплового эллипсоида (атомы водорода опущены для ясности). Избранные длины связей (Å) и углы (°): P(1)-Se(1), 2.1543(12); P(1)-Se(2), 2.2000(13); P(2)-Se(3), 2.1877(12); P(2)-Se(4), 2.1619(12); Hg(1)-Se(1), 2.8521(6); Hg(1)-Se(2), 2.5806(5); Hg(1)-Se(3), 2.5579(5); Hg(1)-Se(4), 2.6886(5); Se(1)-P(1)-Se(2), 110.76(6); Se(4)-P(2)-Se(3), 115.80(5); Se(2)-Hg(1)-Se(1), 82.375(15); Se(3)-Hg(1)-Se(4), 104.306(18).

ЯМР-исследование комплексов **146**

Данные ЯМР комплексов **146** хорошо согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа. В общем, температура окружающей среды ¹H ЯМР-спектров комплексов **146** выявляет характерные пики, соответствующие Ph-группам «диселенофосфиновых» лигандов. Спектры ³¹P ЯМР (CDCl_3 , 20°C) показывают резкие пики при 21.0–23.4 м.д., окруженные парой сателитов с

константами связи ${}^1J_{P-Se}$ 585–608 Гц. Величины константы сопоставимы с величинами для других металлических дисселенофосф(ин)атов.^[1411-1412]

Чтобы исследовать поведение растворов комплексов **146**, мы провели низкотемпературные исследования ЯМР ${}^{31}P$ в интервале температур от -90 до $20^\circ C$. Оказалось, что комплексы Zn(2) и Hg(4) демонстрируют постоянство формы сигнала в ${}^{31}P$ ЯМР-спектрах раствора CD_2Cl_2 или ацетона- d_6 для исследуемых температурных диапазонов (Рис. 54).

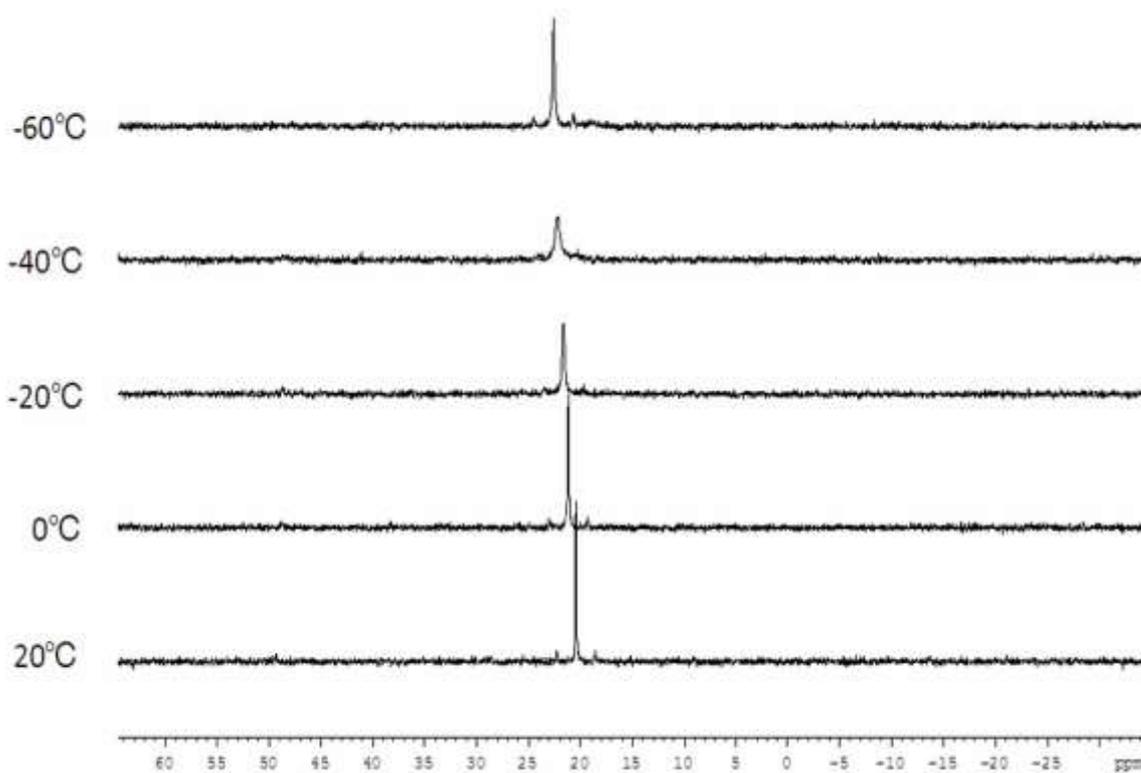


Рисунок 54. ЯМР ${}^{31}P$ спектры $[Zn_2(Se_2PPh_2)_4]$ (**146a**) в исследуемых температурных диапазонах в ацетоне- d_6 .

Напротив, комплекс кадмия **146b** отображает в растворе температурно-зависимый гибкий процесс. Таким образом, в ацетоне- d_6 при $20^\circ C$ появляется единственный резонанс. При охлаждении раствора пик становится широким, а максимальное уширение наступает при $-40^\circ C$ (рис. 55). При $-60^\circ C$ появляются новые широкие пики при 19 и 24 м.д. с интегральным соотношением 1 : 2. При дальнейшем уменьшении температуры до $-80^\circ C$ соотношение этих пиков сохраняется, но они становятся острыми. При температуре $-90^\circ C$ спектр **146b** показывает два резких сигнала (равные по интенсивности) 19 и 24 м.д., окруженные множеством сателитов из-за сочетания ${}^{113/111}Cd$ и ${}^{77}Se$ (рис. 56). Эти результаты показывают, что процесс обмена в комплексе **146b** замедляется при понижении температуры. Примечательно, что наблюдаемая

подвижность является зависимой от растворителя: в растворе CD_2Cl_2 линейные формы ^{31}P -ЯМР-спектров практически не меняются в интервале температур от -80 до 20°C (рис. 57).

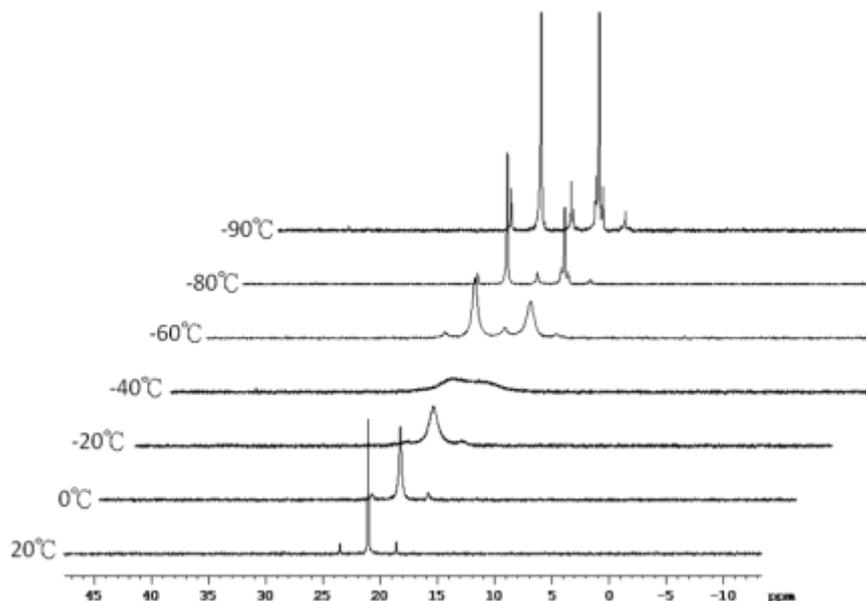


Рисунок 55. Температурная зависимость спектров ЯМР ^{31}P (ацетон- d_6) комплекса $[\text{Cd}_2(\text{Se}_2\text{PPh}_2)_4]$ (**146b**)

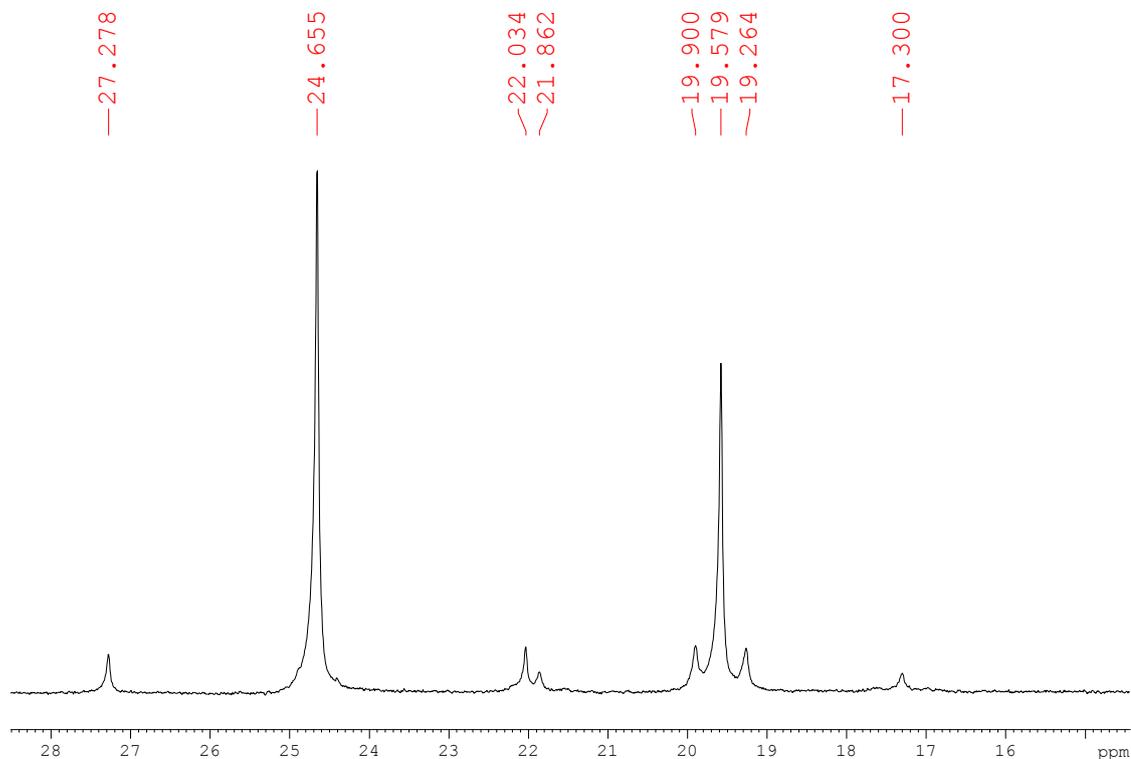


Рисунок 56. ЯМР ^{31}P спектр $[\text{Cd}_2(\text{Se}_2\text{PPh}_2)_4]$ (**146b**) в ацетоне- d_6 (-90°C).

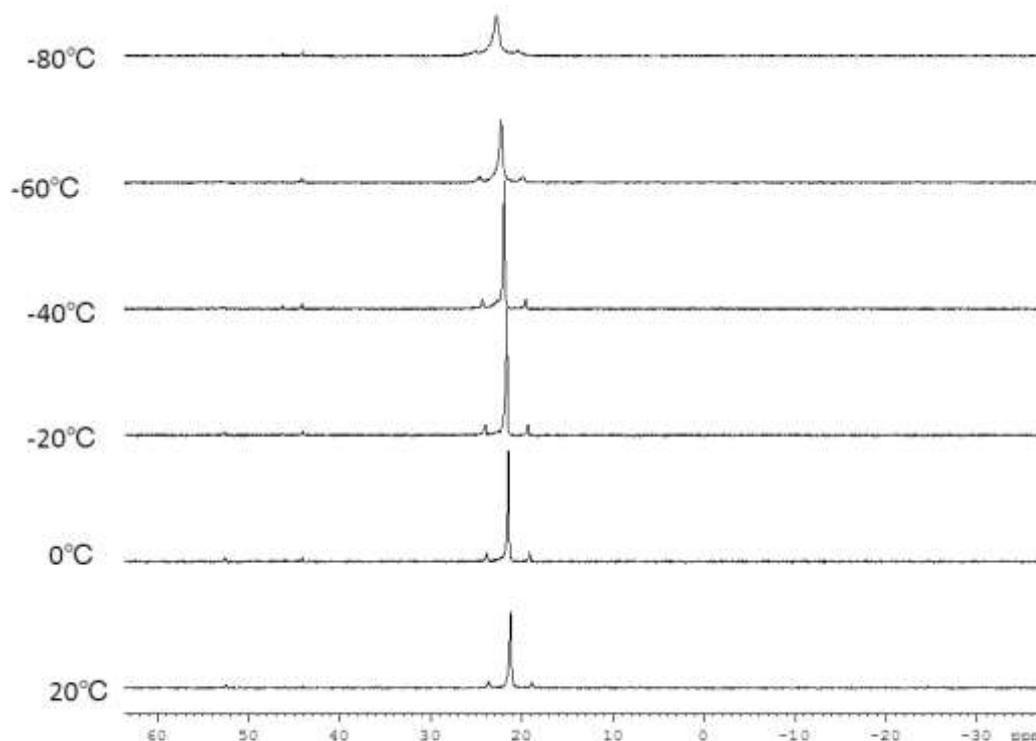
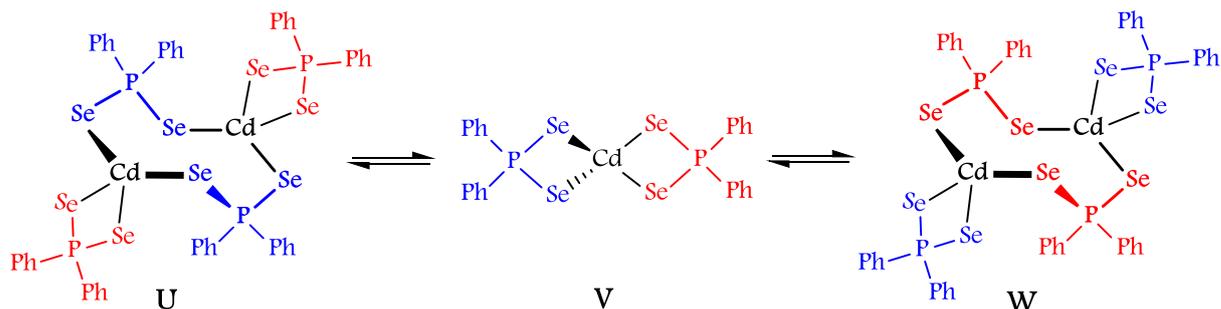


Рисунок 57. Температурная зависимость ЯМР спектра ^{31}P (CD_2Cl_2) комплекса $[\text{Cd}_2(\text{Se}_2\text{PPh}_2)_4]$ (146b)

Используя приближение Gutowski-Holm $k_c = \pi \Delta \nu \sqrt{2}$ (где $\Delta \nu$ - разница между химическим сдвигом ^{31}P двух пиков, рис. 56),^[1481] была рассчитана константа скорости k_c для процесса обмена. Свободная энергия активации, рассчитанная на основе уравнения Эйринга $\Delta G^\ddagger = RT_c [\ln T_c - \ln k_c + 23.76]$ ^[1481-1482] (где T_c - температура коалесценции, т. е. 233 К), прил. 41.9 кДж/мол.

Наблюдаемый эффект может быть объяснен обменным процессом между мостиковыми и хелатирующими лигандами в димерном комплексе **3**. Такая перегруппировка лигандов может происходить путем диссоциации димера **U** (схема 216). Полученный мономер **V** можно димеризоваться давая как исходный димер **U**, так и димер **W**. Эти полностью равные виды отличаются только координационными структурами тех же лигандов (см. красные и синие «диселенофосфинатные» анионы на схеме 216). Как видно из данных ЯМР, химические сдвиги мостиковых и хелатирующих лигандов различаются ниже -40°C . Однако при более высоких температурах, когда скорость обмена высока, в спектрах ^{31}P ЯМР наблюдается один усредненный сигнал.

Схема 216. Вероятный путь обмена мостикового и хелатного лигандов в комплексе **146b**



По-видимому, комплекс Hg(II) **146c** стереохимически жесткий, поскольку катион Hg^{2+} является более мягким, чем Cd^{2+} , не говоря уже о Zn^{2+} . По этой причине диссоциация связей Hg-Se в комплексе **146c** является энергетически менее благоприятным процессом, чем разрыв связей Cd-Se и Zn-Se в комплексах **146b** и **146a** соответственно. Напротив, комплекс **146a** является слишком лабильным, то есть скорость обмена лигандов быстрее, чем временная шкала ЯМР, поэтому мостиковые и хелатирующие «диселенофосфинатные» анионы внутри **146a** кажутся одинаковыми. Между тем промежуточная гибкость комплекса Cd(II) **146b** обеспечивает лигандно-обменную скорость, которая наиболее подходит для наблюдения с помощью ЯМР спектроскопии.

Таким образом, был найден новый эффективный синтез диселенофосфинатов 12 группы металлов (Zn, Cd и Hg) и структурно охарактеризованы.^[1467] Эти комплексы были получены непосредственно из оксидов металлов и аммониевой соли $\text{NH}_4[\text{Se}_2\text{PPh}_2]$, которая действует как эквивалент свободной диселенофосфиновой кислоты. К преимуществам разработанного метода, помимо высоких выходов целевых комплексов, относятся его высокая хемоселективность, недорогие доступные исходные материалы и простая экспериментальная процедура, удобная как для лабораторий, так и для дальнейшего расширения. В кристаллическом состоянии дилеленофосфинаты Zn(II), Cd(II) и Hg(II) существуют как димеры $[\text{M}_2(\text{Se}_2\text{PPh}_2)_4]$, в которых атомы металла связаны двумя мостиковыми «диселенофосфинатными» лигандами с дополнительным хелатирующим лигандом в каждом металлическом центре. Образованные неорганические кольца $(\text{MSePSe})_2$ принимают исключительно конформацию «кресло». Низкотемпературные исследования ЯМР ^{31}P показали, что комплекс Cd (в отличие от комплексов Zn и Hg) демонстрирует зависящий от растворителя и температуры подвижный процесс, в котором «диселенофосфинатные» лиганды обмениваются между мостиковыми и хелатирующими положениями. Полученные результаты вносят вклад в химию как соединений P-Se, так и 12 группы металлов. Такие комплексы могут катализировать различные реакции.^[1483]

3.3.2.4. Синтез халькоген-центрированных диселенофосфинатных Zn(II) кластеров $[Zn_4(\mu_4-X)(Se_2PR_2)_6]$ (X = S или Se), и координационного полимера $(ZnBr(\mu-Se_2PR_2)[PyNO])_n$ ⁴⁸

1,1-Дитиолато и -диселенолато-лиганды, такие как дитио- и диселенокарбаматы, дитио- и диселенофосф(ин)аты, получили значительное внимание из-за их интересной координационной способности к различным металлам.^[1439, 1484-1485] Благодаря уникальной структуре эти лиганды демонстрируют богатую координационную химию, образующую множество комплексов (включая гигантские кластеры^[1409, 1486-1487]) практически с любым металлом периодической таблицы. Выделенные комплексы особенно интересны как эффективные и недорогие одноисточниковые предшественники для получения наночастиц сульфидов/селенидов металлов и тонких пленок, которые обладают замечательными полупроводниковыми, магнитными или оптическими свойствами.^[1414]

Среди 1,1-диселенолатных лигандов, диселенофосф(ин)аты, $NH_4[Se_2PR_2]$ (R = гидрокарбильные или алкоксигруппы), привлекают особый интерес.^[1411-1412] Эти доступные соединения оказались универсальными лигандами для «одностадийной сборки» различных координационных архитектур в одну стадию (например, моно- и полиядерных металлических кластеров, колец и геликатов) реакциями с простыми солями 6, 9-15 групп металлов. Наиболее впечатляющие результаты были получены с солями Cu^I ^[1417, 1449] и Ag^I ^[1451] $[M(MeCN)_4]PF_6$, которые взаимодействуют с диселенофосф(ин)атами, $NH_4[Se_2PR_2]$, давая кластеры различной ядерной природы, в зависимости от соотношения M/L и условий реакции. Соли Au^I реагируют с $R_2P(Se)Se^-$ -анионами, давая двуядерные комплексы типа $[AuSe_2PR_2]_2$,^[1418, 1488] тогда как ионы Ni^{II} , Pd^{II} , Pt^{II} , Cr^{III} , Ga^{III} , In^{III} , Sb^{III} и Bi^{III} дают только моноядерные комплексы $M(Se_2PR_2)_n$, где n = 2 или 3.^[1201, 1422, 1472, 1475, 1489-1491] Что касается диселенофосф(ин)атов 12 группы металлов, в настоящее время изучены только -фосфаты. Таким образом, $[Zn_2(Se_2P(O^iPr)_2)_4]$, $[Zn(Se_2P(OEt)_2)_2]_\infty$ и $[Zn_4(Se)(Se_2P(OPr)_2)_6]$ комплексы были синтезированы из $Zn(ClO_4)_2$ и диселенофосфатов аммония.^[1468, 1492]

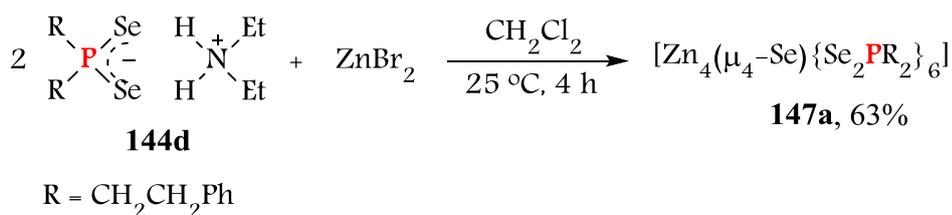
Данные о диселенофосфатах Cd^{II} и Hg^{II} ограничены комплексами $Cd_2[Se_2P(O^iPr)_2]_4$,^[1469] $Cd_2[Se_2P(OMe)Ph]_4$ ^[1470] и $[Hg(Se_2P(O^iPr)_2)_2]_\infty$,^[1469] синтезированные аналогичным образом. Также мы разработали целесообразный синтез двуядерных диселенофосфинатов Zn^{II} , Cd^{II} и Hg^{II} $[M_2(Se_2PPh_2)_4]$ путем реакции соответствующих оксидов металлов(II) с аммониевой солью $NH_4[Se_2PPh_2]$ (схема 217).^[1467]

Следуя нашим исследованиям в этой области, в настоящем документе мы представляем синтез первых дискретных тетраядерных диселенофосфинатных Zn^{II} кластеров $[Zn_4(\mu_4-$

$X)(Se_2PR_2)_6]$ ($X = S$ или Se) и зигзагообразный полимер диселенофосфината $Zn(II)$ ($ZnBr(\mu-Se_2PR_2)[PyNO])_n$, основанные на реакции $ZnBr_2$ с диселенофосфинатом N,N -диэтиламмония, $[Et_2NH_2][Se_2P(CH_2CH_2Ph)_2]$.

Наши эксперименты показали,^[1493] что диселенофосфинат N,N -диэтиламмония (**144d**), доступный источник анионов $[R_2PSe_2]$, в мягких условиях ($25^\circ C$, CH_2Cl_2 , 4 часа) реагирует с $ZnCl_2$ или $ZnBr_2$ в молярном соотношении 2:1, давая в соответствии с рентгеноструктурным анализом (см. ниже), дискретный Se -центрированный тетраядерный кластер **147a** с выходом 63% (схема 217). Другие возможные соединения, например, пустой кластер $[Zn_4(Se_2PR_2)_6]^{2+}$, димер $[Zn_2(Se_2PR_2)_4]$ или полимерные $[Zn(Se_2PR_2)_2]_\infty$ комплексы, в этих условиях не образуются в измеримых количествах.

Схема 217. Синтез Se -центрированного кластера **147a**



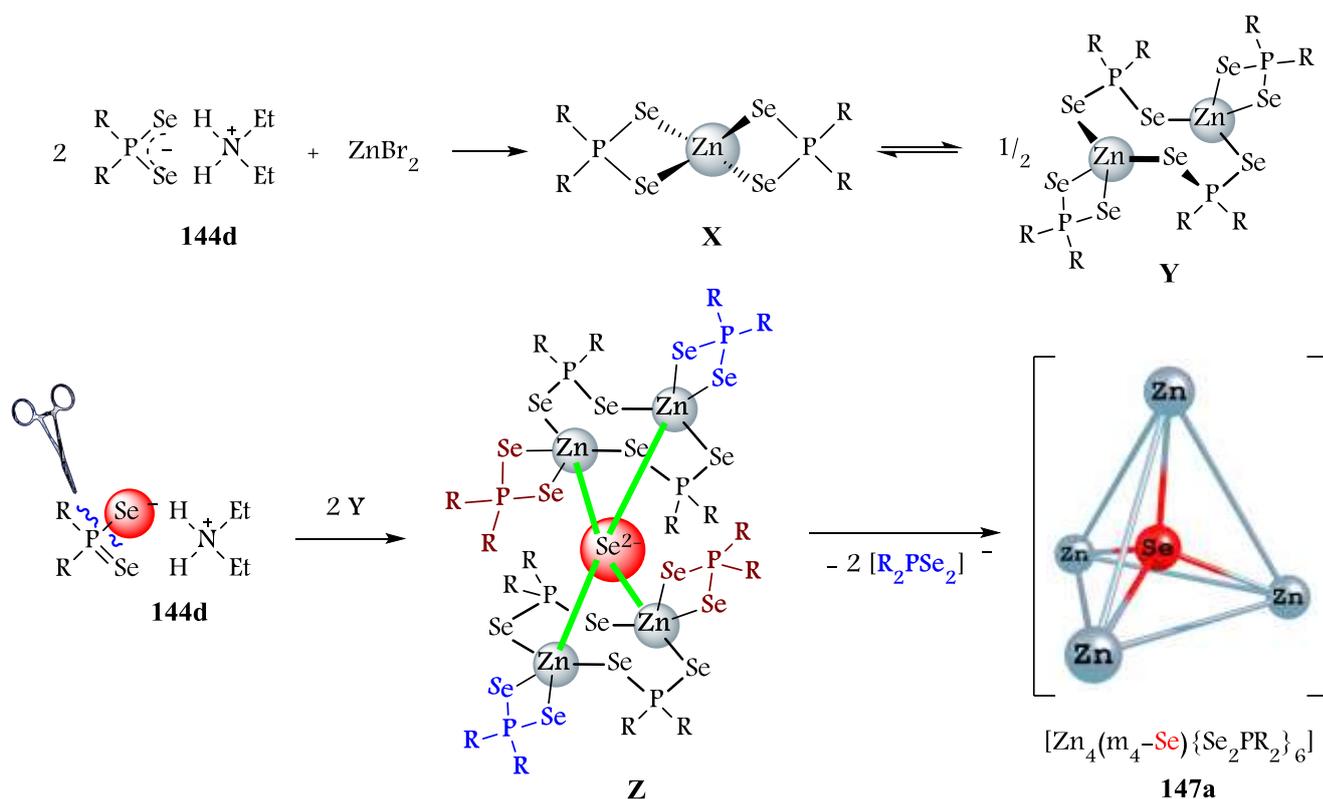
Полученный кластер представляет собой устойчивый на воздухе порошок, хорошо растворимый в хлорированных растворителях. Его состав проверен данными ESI-MS и элементным анализом. Спектр ЯМР $^{31}P(^1H)$ раствора **147a** показывает узкий синглет при 32.6 м.д., окруженный одной парой сателитов ($^1J_{PSe} = 544$ Гц) из-за связи с эквивалентными ядрами ^{77}Se .

Интересно, что подобный комплекс $[Zn_4(Se)(Se_2P(OPr)_2)_6]$ имеет широкий пик в спектре ЯМР $^{31}P(^1H)$, предварительно указывая в пользу существования полимерных разновидностей.^[1492] Такое особое поведение, вероятно, связано с различием в электронных свойствах алкокси (сильной электронодонорной группы) и алкильных (слабых электронодонорных групп) заместителей у атома P в пределах диселенофосфатных и -фосфинатных лигандов соответственно. В спектре ЯМР ^{77}Se **147a** диселенофосфинатные лиганды проявляются одним дублетом при -52.3 м.д. с $^1J_{PSe} = 530$ Гц, тогда как центральный атом Se , заключенный в Zn_4 клетку, резонирует как синглет с низкой интенсивностью при -1095.9 м.д. В спектре ЯМР 1H протоны лигандов резонируют в их обычных областях. Поэтому все диселенофосфинатные лиганды в кластере **147a** заметно равны, что хорошо согласуется с его твердотельной структурой (см. ниже).

По-видимому, самосборка кластера **147a** протекает через начальное образование мономерного $[\text{Zn}(\text{Se}_2\text{PR}_2)_2]$ (**X**), а затем димерного $[\text{Zn}_2(\text{Se}_2\text{PR}_2)_4]$ (**Y**) промежуточных соединений из **144d** и ZnCl_2 (схема 218). Следующая атака соединения **Y** на свободный диселенофосфинат **144d** приводит к расщеплению одной связи P-Se и образованию аниона $[\text{Se}^{2-}]$, который также выступает в качестве матрицы для построения $\text{Zn}_4(\text{Se})$ каркаса.

Координация двух $[\text{Zn}_2(\text{Se}_2\text{PR}_2)_4]$ молекул вокруг ядра $[\text{Se}^{2-}]$ приводит в результате к инкапсуляции последнего в одновременно собирающуюся клетку Zn_4 . Наконец, элиминирование двух хелатирующих лигандов $[\text{R}_2\text{PSe}_2]$ (обозначенного синим) из промежуточного **Z** завершает формирование нейтрального кластера **147a**. Одновременно два оставшихся хелатирующих диселенофосфинатных лиганда внутри **Z** (отмечены коричневым) становятся мостиковыми, так что каждый атомов Zn связан с тремя атомами Se лигандов.

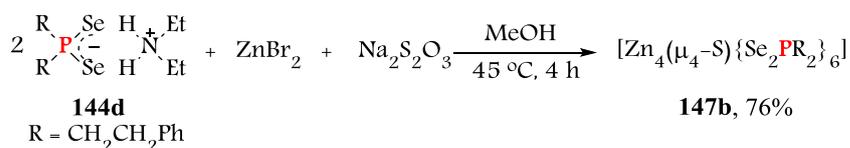
Схема 218. Вероятный путь образования кластера **147a**



Согласно этому пути, добавление других источников халькогенов $^{2-}$ (Ch^{2-}) к системе « $\text{Zn}^{2+}/[\text{R}_2\text{PSe}_2]$ » должно привести к кластерам типа $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-Ch})(\text{Se}_2\text{PR}_2)_6]$. Действительно, эта гипотеза, по-видимому, верна: когда диселенофосфинат **144d** контактировал с ZnBr_2 в присутствии тиосульфата натрия (удобный предшественник S^{2-} анионов)^[1494] в близких условиях (45°C, MeOH, 4 ч) наблюдается образование дискретного S-центрированного

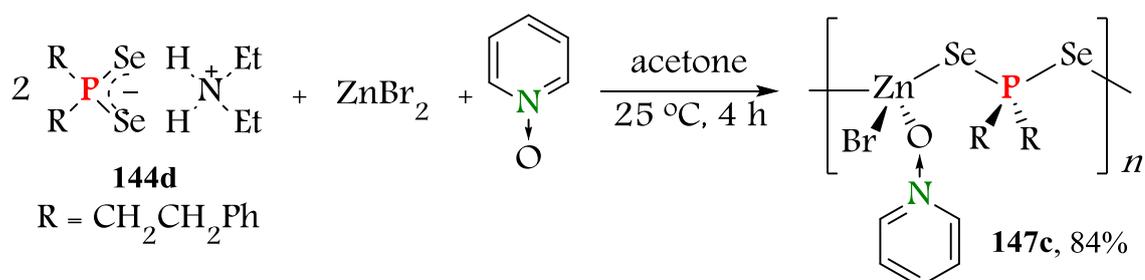
тетраэдрного кластера **147b** (схема 219). Последний был выделен с выходом 76% в виде светло-розового порошка, который является стабильным на воздухе. Комплекс **147b** показывает аналогичные характеристики ЯМР. Таким образом, в своем спектре ЯМР $^{31}\text{P}(^1\text{H})$ атомы фосфора резонируют как узкий синглет при 31.69 м.д., окруженный одним набором спутников с прямой константой $^1J_{\text{PSe}} = 522$ Гц, что указывает на эквивалентность всех связей P-Se. Это подтверждается также ЯМР-спектром ^{77}Se , который содержит один дублет при -52.3 м.д. с константой $^{31}\text{P}-^{77}\text{Se}$ (529 Гц).

Схема 219. Синтез S-центрированного кластера **147b**



В попытке синтеза аналогичного O-центрированного кластера Zn_4 подобным образом, была реализована трехкомпонентная реакция диселенофосфината **144b** и ZnBr_2 с N-оксидом пиридина (PyO), который может служить в качестве источника кислорода. Удивительно, но при близких условиях (25°C, ацетон, 4 часа) это взаимодействие не приводит к ожидаемому $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{Se}_2\text{PR}_2)_6]$ кластеру. Вместо этого происходит сборка спирального полимера $(\text{ZnBr}(\mu\text{-Se}_2\text{PR}_2)[\text{PyNO}])_n$ (**147c**), содержащего бесконечную зигзагообразную цепь «SeZnSeP» (схема 220). Этот координационный полимер выделяли с выходом 84% в виде белого порошка. Комплекс **147c**, несмотря на его полимерную структуру, в спектре ЯМР ^{31}P (CDCl_3) показывает острый синглет (28.1 м.д.), имеющий одну пару спутников с константой $^1J_{\text{PSe}} = 532$ Гц. Соответственно, в спектре ЯМР ^{77}Se атомы селена в **147c** проявляются как один дублет при -43.1 м.д. с тем же значением константы $^1J_{\text{PSe}}$. Таким образом, эти данные ясно показали, что деполимеризация **147c** имеет место в растворе.

Схема 220. Синтез полимерного комплекса **147c**



РСА структура комплексов **147**, определяемая рентгеноструктурным анализом, показана на рис. 58–60. Выбранные кристаллографические данные соединений **147** приведены в приложении 1.

Соединение **147a** кристаллизуется в виде сольватированного $147a \cdot 2(C_3H_6O)$ в триклинной пространственной группе $R(-)1$ с одной молекулой на элементарную ячейку. Его структура показывает Se-центрированную тетраэдрическую структуру Zn_4 (рис. 58), в которой четыре атома Zn разупорядочены в восьми положениях (каждый на 50% заселен) куба. Среди подобных кластеров был описан только изоструктурный комплекс $Zn_4(Se)[Se_2P(OPr)_2]_6$.^[1492]

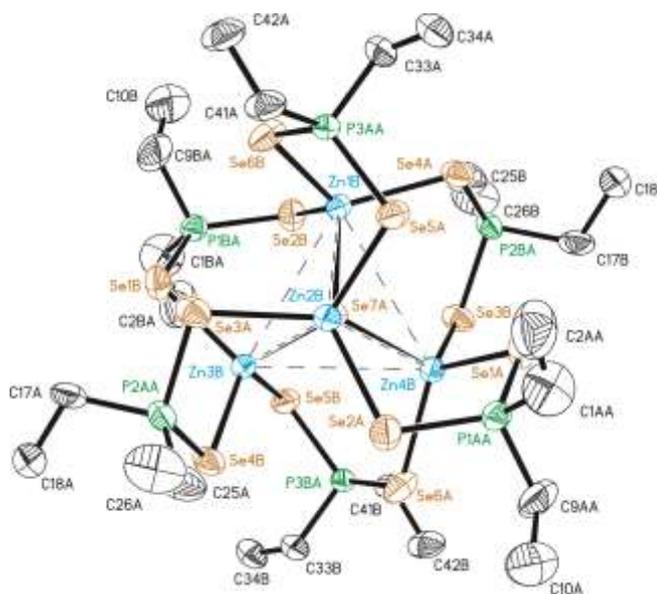


Рисунок 58. Молекулярная структура $[Zn_4(\mu_4-Se)(Se_2PCH_2CH_2Ph)_2]_6$ (**147a**), при 50%-ной вероятности теплового эллипсоида (атомы водорода и фенильные группы не показаны). Избранные длины связей (Å) и углы (°): Zn(1B)-Se(7A) 2.3955(16), Zn(2B)-Se(7A) 2.3874(16), Zn(3B)-Se(7A) 2.3925(16), Zn(4B)-Se(7A) 2.4016(16), Zn(1B)-Se(2B) 2.585(2), Zn(1B)-Se(4A) 2.5428(19), Zn(1B)-Se(6B) 2.5414(19), Zn(2B)-Se(2A) 2.5408(18), Zn(2B)-Se(3A) 2.5719(19), Zn(2B)-Se(5A) 2.4379(17), Zn(3B)-Se(1B) 2.5022(18), Zn(3B)-Se(4B) 2.5299(18), Zn(3B)-Se(5B) 2.5004(18), Zn(4B)-Se(1A) 2.4954(18), Zn(4B)-Se(3B) 2.5050(19), Zn(4B)-Se(6A) 2.5568(19), Zn(1B)-Se(7A)-Zn(2B) 109.58(6), Zn(1B)-Se(7A)-Zn(3B) 108.44(5), Zn(1B)-Se(7A)-Zn(4B) 109.24(6), Zn(2B)-Se(7A)-Zn(3B) 110.59(5), Zn(2B)-Se(7A)-Zn(4B) 109.29(6), Zn(3B)-Se(7A)-Zn(4B) 109.67(5).

Атомы Zn в **147a** сильно связаны с центральным атомом μ_4 -Se. Расстояние Zn-(μ_4 -Se) лежит в диапазоне от 2.3874(16) Å до 2.4016(16) Å, что близко к значениям для $Zn_4(Se)[Se_2P(OPr)_2]_6$.^[1492] Углы связи Zn-Se-Zn вокруг атома μ_4 -Se **147a** варьировались от 108.44(5)° до 110.59(5)°. Среднее внутримолекулярное расстояние Zn...Zn составляет 3.910 Å, то есть очень близко к таковому в известном кластере. Средняя длина связей Zn-Se (диселенофосфинат) составляет 2.526 Å, что сопоставимо с 2.529 Å в $Zn_4(Se)[Se_2P(OPr)_2]_6$.^[1492] Каждый атом Se связан с одним атомом Zn ядра Zn_4 , так что диселенофосфинатные лиганды

принимают биметаллически-двухконтактный (μ_2, μ_2) мостиковый способ координации. В целом, двенадцать атомов Se из лигандов расположены в почти правильном икосаэдре Se_{12} . Как ожидалось, атомы P и Zn имеют искаженную тетраэдрическую среду. Внутри каждого диселенофосфинатного лиганда, связи P-Se несколько отличаются по длине, например, 2.151(2) Å против 2.160(2) Å, 2.157(2) Å против 2.166(2) Å и 2.164(2) Å против 2.167(2) Å.

S-центрированный кластер **147b** является изоструктурным по отношению к **147a** и показывает аналогичную геометрию (рис. 59). Аналогично, каждая грань ядра $[Zn_4(S)]$ соединяется с диселенофосфинатным лигандом биметаллически-двухконтактным (μ_2, μ_2) способом. Расстояние Zn- μ_4 -S находится в диапазоне 2.2885(18)-2.3178(17) Å; углы связи вокруг атома μ_4 -S составляют 108.17(6)-110.83(6)°. Среднее расстояние Zn...Zn (3.763 Å) значительно меньше, чем в **147a**, но сравнимо с таковым в фосфатном аналоге $Zn_4(S)[S_2P(OEt)_2]_6$.^[1495-1496] Заметим, что тетраэдр Zn_4 и икосаэдр Se_{12} внутри **147b** намного менее симметричны, чем в $Zn_4(S)[S_2P(OEt)_2]_6$ ^[1495-1496] и **147a**.

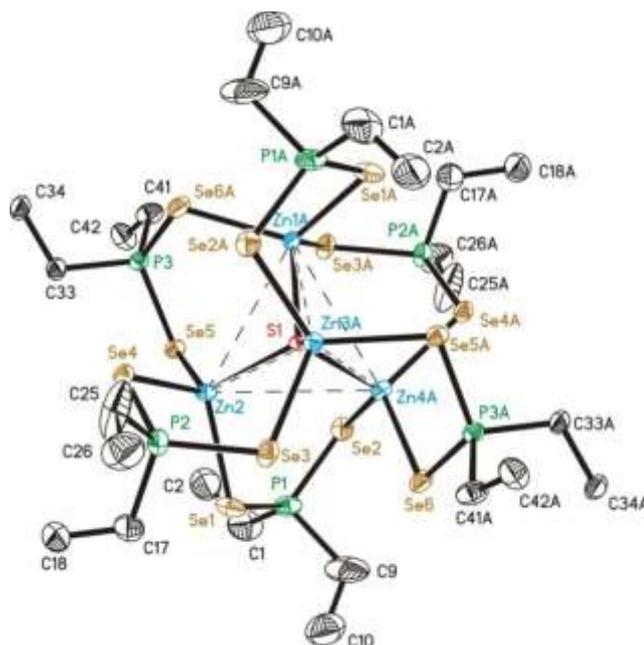


Рисунок 59. Молекулярная структура $[Zn_4(\mu_4-S)(Se_2PCH_2CH_2Ph)_2]_6$ (**147b**), при 50%-ной вероятности теплового эллипсоида (атомы водорода и фенильные группы не показаны). Избранные длины связей (Å) и углы (°): Zn(1A)-S(1) 2.3142(17), Zn(2)-S(1) 2.2966(18), Zn(3A)-S(1) 2.3178(17), Zn(4A)-S(1) 2.2885(18), Zn(1A)-Se(1A) 2.570(2), Zn(1A)-Se(3A) 2.532(2), Zn(1A)-Se(6A) 2.502(2), Zn(2)-Se(1) 2.5243(19), Zn(2)-Se(4) 2.524(2), Zn(2)-Se(5) 2.4398(19), Zn(3A)-Se(2A) 2.4710(19), Zn(3A)-Se(3) 2.495(2), Zn(3A)-Se(5A) 2.4674(19), Zn(4A)-Se(2) 2.4703(19), Zn(4A)-Se(4A) 2.467(2), Zn(4A)-Se(6) 2.515(2), Zn(1A)-S(1)-Zn(2) 108.19(6), Zn(1A)-S(1)-Zn(3A) 108.17(6), Zn(1A)-S(1)-Zn(4A) 109.16(6), Zn(2)-S(1)-Zn(3A) 110.83(6), Zn(2)-S(1)-Zn(4A) 109.80(6), Zn(3A)-S(1)-Zn(4A) 110.63(6).

Координационный полимер **147c** кристаллизуется в орторомбической пространственной группе Fca . Его молекулярная структура представляет собой одномерную (вдоль оси b) бесконечную зигзагообразную цепочку $[-\text{SeZnSeP}]_n$, образованную альтернативными атомами Zn и мостиковыми диселенофосфинатными-лигандами, которые имеют биметаллически-двухконтактную (μ_2, μ_2) координационную структуру (рис. 60). Атом Br и атом O от N-оксида пиридина дополняют координационную сферу вокруг металла, которая имеет искаженный тетраэдр с углами от $103.19(6)^\circ$ до $120.31(2)^\circ$. Общая цепь $[-\text{SeZnSeP}]_n$ по существу плоская: максимальное отклонение атомов от средней плоскости составляет 0.270 \AA [для P(1)]. Близкие значения углов Se-P-Se и Se-Zn-Se [$108.06(3)^\circ$ и $100.12(1)^\circ$, соответственно] указывают на регулярность зигзагообразной цепи. Две Zn-Se-связи в **147c** близки по длине ($2.4469(4) \text{ \AA}$ и $2.4518(4) \text{ \AA}$), аналогичные этим в связанном полимерном комплексе, $[\text{Zn}(\text{Se}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_2]_\infty$.^[1468] Аналогично, обе связи P-Se равны [$2.1756(7)$ и $2.1790(7) \text{ \AA}$]. Внутримолекулярное расстояние $\text{Zn}\cdots\text{Zn}$ в **147c** составляет 7.211 \AA , что немного больше по сравнению с (7.147 \AA) в $[\text{Zn}(\text{Se}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_2]_\infty$.^[1468] Заметим, что контакты Ван-дер-Ваальса (3.524 и 3.756 \AA) существуют между соседними атомами Se в каждой независимой цепи.

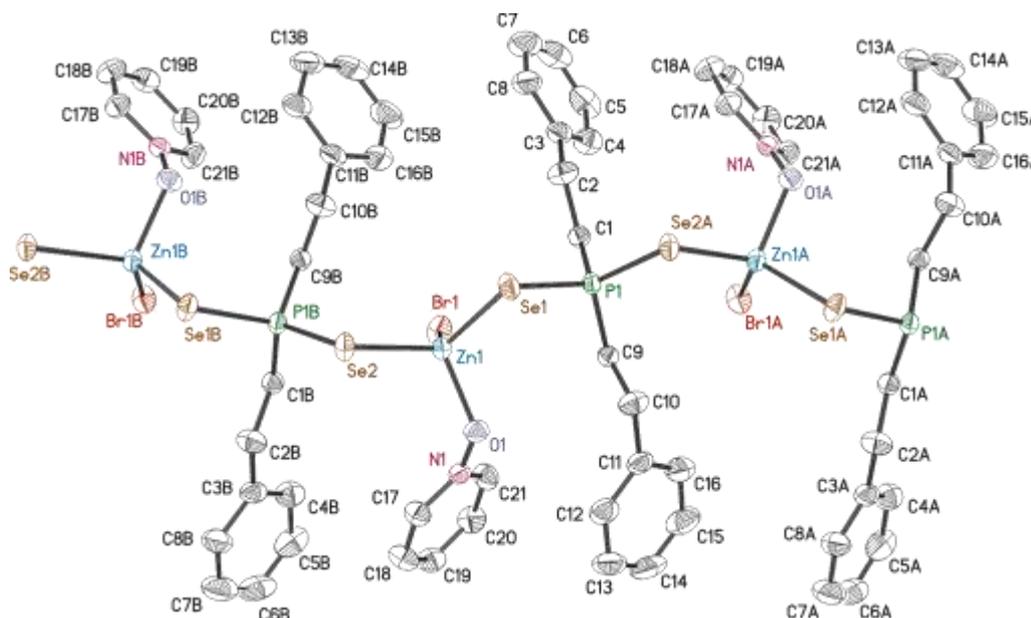


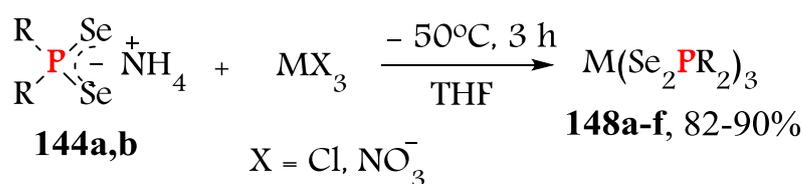
Рисунок 60. Молекулярная структура $[[\text{ZnBr}(\text{Se}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2](\text{PyO})]_n$ (**147c**), при 50%-ной вероятности теплового эллипсоида (атомы водорода и фенильные группы не показаны). Избранные длины связей (Å) и углы ($^\circ$): Zn(1)-Se(1) $2.4469(4)$, Zn(1)-Se(2) $2.4518(4)$, P(1)-Se(1) $2.1756(7)$, P(1)-Se(2A) $2.1790(7)$, Zn(1)-O(1) $1.9988(19)$, Zn(1)-Br(1) $2.3738(4)$, Se(1)-Zn(1)-Se(2) $100.123(14)$, Br(1)-Zn(1)-Se(1) $120.315(17)$, Br(1)-Zn(1)-Se(2) $120.088(15)$, Se(1)-P(1)-Se(2) $108.06(3)$, P(1)-Se(1)-Zn(1) $102.55(2)$, P(1)-Se(2A)-Zn(1) $104.80(2)$, O(1)-Zn(1)-Br(1) $104.54(6)$, O(1)-Zn(1)-Se(1) $103.19(5)$.

Таким образом, были синтезированы первые дискретные тетраядерные S- и Se-центрированные диселенофосфинатные кластеры $[Zn_4(\mu_4\text{-Se})(Se_2PR_2)_6]$ и $[Zn_4(\mu_4\text{-S})(Se_2PR_2)_6]$, а также зигзагообразный полимер $(ZnBr(\mu\text{-}Se_2PR_2)[PyNO])_n$ на основе реакции $ZnCl_2$ с диселенофосфинатом *N,N*-диэтиламмония $[Et_2NH_2][Se_2PR_2]$ в мягких условиях.^[1493] Прямое взаимодействие этих реагентов привело к образованию кластера $[Zn_4(\mu_4\text{-Se})(Se_2PR_2)_6]$, структура которого состоит из семигранного искаженного тетраэдра Zn_4 , ограниченного шестью мостиковыми (μ_2, μ_2) диселенофосфинатными лигандами. В присутствии S^{2-} источников, таких как $Na_2S_2O_3$, эта реакция дает аналогичный S-центрированный кластер $[Zn_4(\mu_4\text{-S})(Se_2PR_2)_6]$, тогда как в присутствии пиридина наблюдалось образование зигзагообразного полимера, содержащее повторяющиеся звенья $ZnBr((\mu\text{-}Se_2PR_2)[PyNO])$. Синтезированные соединения являются перспективными одноисточниковыми предшественниками фотолюминесцентных и полупроводниковых нанокристаллов $ZnSe$. Полученные результаты вносят вклад в координационную химию как Zn^{II} , так и диселенофосфинатов.

3.3.2.5. Синтез и структурная характеристика диселенофосфинатов Sb(III), Bi(III) и Cr(III)⁴⁸

Обменной реакцией между диселенофосфинатами аммония и $SbCl_3$, $Bi(NO_3)_3$ или $CrCl_3$ (соотношение реагентов 3:1) в растворе ТГФ при -50°C за 3 ч (для $SbCl_3$, $Bi(NO_3)_3$) или при комн.температуре за 12 ч (для $CrCl_3$) нами синтезированы диселенофосфинатные комплексы Sb(III), Cr(III) и Bi(III) **148** с выходом 82-90% (таблица 38). Молекулярное строение комплексов **148a-c** впервые установлено методом РСА.

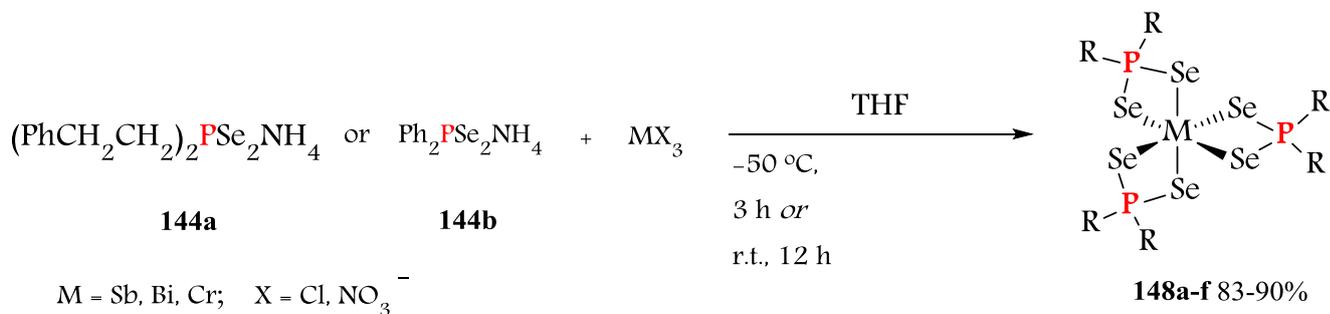
Схема 221.



Следует отметить, что структурные характеристики комплексов диселенофосфинатов Sb^{III} , Bi^{III} и Cr^{III} отсутствуют в литературе, хотя сообщалось о получении комплексов Sb^{III} и Bi^{III} (без подтверждения структуры).^[1497-1498] Что касается подобных комплексов Cr^{III} , ни диселенофосфинаты, ни диселенофосфаты не синтезировались до настоящего времени. В этом случае соединения **148** впервые были полностью охарактеризованы методами рентгеновской кристаллографии, ^{31}P , ^{77}Se и ^1H ЯМР и УФ-спектроскопий в видимой области спектра, элементным анализом и масс-спектрометрией с ионизационным электрораспылением (ESI-MS). Из-за парамагнитной природы соединений **148e,f**, типичной для октаэдрических комплексов

Cr^{III} , невозможно было использовать ЯМР-спектроскопию для их охарактеризования в растворе. Для этой цели применялась спектроскопия УФ (см. ниже). В спектрах ЯМР ^1H для **147a-d** соответствующие сигналы появляются в ожидаемых областях, согласующихся со структурой диселенофосфинатных лигандов.

Таблица 38. Синтез диселенофосфинатов $\text{Sb}(\text{III})$, $\text{Cr}(\text{III})$ и $\text{Bi}(\text{III})$



№ оп.	Реагенты		Условия	Комплекс 148	Выход, %
	Диселенофосфинат	MX_3			
1	$\text{NH}_4[\text{Se}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2]$	SbCl_3	$-50\text{ }^\circ\text{C}$, 3 h	a	85
2	$\text{NH}_4[\text{Se}_2\text{PPh}_2]$	SbCl_3	$-50\text{ }^\circ\text{C}$, 3 h	b	90
3	$\text{NH}_4[\text{Se}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2]$	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	$-50\text{ }^\circ\text{C}$, 3 h	c	83
4	$\text{NH}_4[\text{Se}_2\text{PPh}_2]$	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	$-50\text{ }^\circ\text{C}$, 3 h	d	89
5	$\text{NH}_4[\text{Se}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2]$	CrCl_3	r.t., 12 h	e	83
6	$\text{NH}_4[\text{Se}_2\text{PPh}_2]$	CrCl_3	r.t., 12 h	f	89

В спектрах $^{31}\text{P}(^1\text{H})$ ЯМР комплексы Sb^{III} и Bi^{III} показывают острый синглет, окруженный только одним набором ^{77}Se -сателлитов. Химические сдвиги ЯМР ^{31}P лежат в диапазоне 24.3–38.6 м.д., сильно зависящие от структуры заместителей у атомов фосфора. В то время как спектры ЯМР ^{77}Se показывают широкий дублет в диапазоне от -88.6 до 34.2 м.д., а значения констант $^1J_{\text{PSe}}$ близки к значениям, наблюдаемым в спектрах ЯМР ^{31}P . Для всех комплексов значения констант связи $^1J_{\text{PSe}}$ колеблются от 497 до 516 Гц, что соответствует порядку связи P–Se приблизительно 1.5.^[1499] Поэтому исследования ЯМР показывают, что при комнатной температуре все шесть атомов Se и все три атома P в комплексах **148a-d** эквивалентны, то есть все диселенофосфинатные лиганды скоординированы на металлическом центре η^2 -изобидентантным способом. Тем не менее, не исключено существование быстрого

динамического равновесия, происходящего между хелатными (**Za**) и нехелатированными (**Zb**) формами (рис. 61).

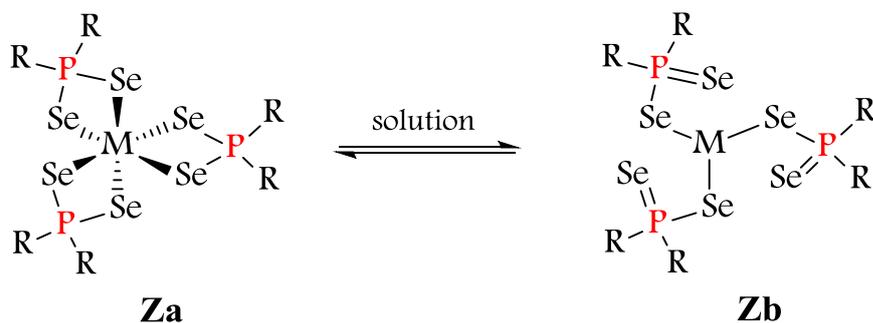


Рисунок 61. Равновесие между хелатной (**Za**) и нехелатной (**Zb**) формами комплексов **148**.

Чтобы обнаружить «замороженную» форму **Zb**, мы провели низкотемпературное исследование спектров ЯМР ^{31}P для комплекса $\text{Sb}(\text{Se}_2\text{PPh}_2)_3$ (**148b**) в растворе CD_2Cl_2 . Выбор комплекса не является случайным: согласно рентгеновским измерениям каждый из трех диселенофосфинатных анионов в комплексах Sb^{III} **148a,b** действует как анизобидентатный лиганд (см. ниже). Однако, как показали наши эксперименты, форма линии сигнала в спектре ЯМР ^{31}P **148b** остается практически неизменной в диапазоне температур от -80 до 20°C . Это ясно показывает, что обмен настолько быстр во временной шкале ЯМР, что все три диселенофосфинатных лиганда преимущественно принимают η^2 -изобидентантный способ координации в растворе.

Электронные спектры **148e,f** зарегистрированные в растворе CH_2Cl_2 ($T^\circ\text{C}$ комн.) схожи и показывают две полосы поглощения. Более высокоэнергетические полосы, наблюдаемые при 586 (для **148e**) и 592 (для **148f**) нм, скорее всего, связаны с d-d-переходом $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$ (F), характерным для d^3 -октаэдрических комплексов Cr^{III} .^[1500-1501] Переходные полосы переноса заряда лиганд-металл при 774 (для **148e**) и 772 (для **148f**) нм могут быть отнесены к переносу заряда диселенофосфината $\text{Se} \rightarrow \text{Cr}$. Примечательно, что для подобных октаэдрических комплексов Cr^{III} могут быть найдены два набора d-d-перехода. Например, в спектре поглощения $\text{Cr}(\text{S}_2\text{PCy}_2)_3$ были обнаружены два d-d перехода.^[1502]

Сравнительный структурный анализ комплексов 148

Кристаллические данные для комплексов **148** суммированы в таблице (см. Приложение 1). Соответствующие диаграммы теплового эллипсоида показаны на рис. 62–67. Структуры диселенофосфинатных анионов в соединениях **148** очень похожи. В каждом комплексе геометрия P атомов искаженно тетраэдрическая. Шесть атомов Se от трех

диселенофосфинатных лигандов дают искаженный октаэдр MSe_6 . Полученный фрагмент $M(Se_2P)_3$ похож на трехлопастный пропеллер. Средние расстояния $M-Se$ и $P-Se$, а также параметры их асимметрии $\Delta(M-Se)$ и $\Delta(P-Se)$ представлены в [таблице 39](#). Выбранные структурные метрические величины для ближайших аналогов **148** также приведены для сравнения ([таблица 39](#)).

Важно отметить, что способы координации диселенофосфинатовых лигандов в комплексах **148** различны. Например, для комплексов Bi^{III} и Cr^{III} наблюдается анизобидентатный способ координации лигандов, так что связи $M-Se$ и $P-Se$ в хелатных кольцах MSe_2P отличаются незначительно ([таблица 39](#)). Отличительной особенностью комплексов Sb^{III} является то, что каждый лиганд состоит из «коротких» и «длинных» $Sb-Se$ и, следовательно, $P-Se$ связей ([таблица 39](#)). Предположительно, специфически анизобидентный характер лигандов является причиной значительного искажения октаэдров $SbSe_6$ в комплексах **148a,b**. Для кристаллической упаковки **148a-e** характерной особенностью является присутствие $Se \cdots Se$ коротких контактов между соседними молекулами, которые приводят к слабо связанному димеру ([рис. 62b-66b](#)). Примечательно, что только Cr^{III} комплекс **148f** не образует таких селенофильных межмолекулярных взаимодействий.

Геометрия атома Sb представляет собой тригонально искаженный октаэдр. Атом Sb практически лежит в плоскости, образованной тремя атомами фосфора. В то же время Sower показал, что 6-координационный трис(дифенилдитиофосфинат) сурьмы $[Sb(\eta^2-S_2PPh_2)_3]$ демонстрирует координационную геометрию пентагональной пирамиды, что крайне необычно для элемента главной группы ^[1503] ([Таблица 39](#)).

Все диселенофосфинатные лиганды являются анизобидентатными, образуя наборы коротких (около 2.737 Å) и длинных (около 2.997 Å) связей $Sb-Se$ ([Таблица 39](#)). Аксиальный угол $Se(2)Sb(1)Se(6)$ составляет 153.89°. Все три диселенофосфинатных лиганда в **148b** хелатирующие, образуя три несимметричных четырехчленных кольца. Связи $P-Se$ в каждом из несимметричных циклов PSe_2Sb также неравны. Средние расстояния «коротких» связей $P-Se$ в **148a**, **148b** равны 2.160(7) и 2.138(3) Å соответственно, тогда как средние значения «длинных» связей $P-Se$ составляют 2.189(3) и 2.200(3) Å. Отклонения атома Sb от циклов PSe_2Sb составляют 0.011–0.724 Å (соответствующее среднее значение для $Sb[Se_2P(O^iPr)_2]_3$ равно 0.128 Å).

Таблица 39. Избранные метрические данные для трис-хелатных комплексов Sb, Bi и Cr

Комплекс	M-X (cp), Å	P-X (cp), Å	L(X-M-X) (cp), °	L(X-P-X) (cp), °	X...X (cp) Угол укуса, Å	Se...Se (cp) Междугангное расстояние, Å	Мера асимметрии	
							Δ(M-X)	Δ(P-X)
Sb[Se ₂ P(CH ₂ CH ₂ Ph) ₂] ₃ , 148a	2.771(5) and 2.933	2.160(7) and 2.189(3)	78.72(9)	112.67(3)	3.62(1)	3.675	0.152-0.178	0.023-0.032
Sb(Se ₂ PPh ₂) ₃ , 148b	2.703 and 3.061(6)	2.138(3) and 2.200(3)	92.04(3)	112.11	3.599	3.671	0.320-0.384	0.057-0.072
Sb(S ₂ PPh ₂) ₃ , pentagonal-bipyramidal	2.548(4) and 3.029(4)	1.970(7) and 2.060(4)	72.66(9)	111.40(6)	3.395	-	0.325-0.731	0.063-0.130
Sb(S ₂ PEt ₂) ₃	2.535(9) and 3.055(6)	1.964(7) and 2.056(0)	72.34(4)	111.6(5)	3.325	-	0.386-0.634	0.089-0.094
Sb(S ₂ PPr ₂) ₃	2.523(6) and 3.014(6)	1.942(1) and 2.035(6)	72.13(3)	111.33(3)	3.283(7)	-	0.481-0.510	0.084-0.102
Sb[Se ₂ P(O ⁱ Pr) ₂] ₃	2.7714 and 2.9173	2.140 and 2.169	76.04(2)	112.21	3.550	3.886	0.147	0.029
Bi[Se ₂ P(CH ₂ CH ₂ Ph) ₂] ₃ , 148c	2.912(8) and 2.953	2.170(3) and 2.181(6)	77.48	113.82	3.646	3.686	0.061-0.092	0.008-0.017
Bi(Se ₂ PPh ₂) ₃ , 148d	2.911(6) and 2.950(6)	2.174(6) and 2.178(3)	75.77	111.60	3.600	3.506	0.003-0.074	0.002-0.009
Bi(S ₂ PPh ₂) ₃ , pentagonal-bipyramidal	2.717(0) and 2.987(0)	2.028(8) and 1.986(8)	70.96	111.52	3.318	-	0.159-0.398	0.003-0.092
Bi(S ₂ PMe ₂) ₃ , pentagonal-bipyramidal	2.712(6) and 3.027(3)	1.984(4) and 2.026(4)	70.35(9)	111.48	3.316	-	0.177-0.384	0.013-0.066
Bi(Se ₂ P(O ⁱ Pr) ₂) ₃	2.887(3) and 2.919(4)	2.149(2) and 2.1607(19)	76.07(2)	112.21(8)	3.577	3.853	0.032	0.0115
Cr[Se ₂ P(CH ₂ CH ₂ Ph) ₂] ₃ , 148e	2.563 and 2.571(6)	2.166 and 2.168	85.17(6)	106.60	3.475	3.712	0.000-0.021	0.000-0.005
Cr(Se ₂ PPh ₂) ₃ , 148f	2.547(3) and 2.560(6)	2.157 and 2.165(6)	84.61	105.36(6)	3.438	-	0.001-0.032	0.003-0.014
Cr(S ₂ PMe ₂) ₃	2.4299 and 2.4382	2.0138 and 2.0082	82.73	106.52	3.223	-	0.000-0.006	0.000-0.004
Cr(S ₂ PPh ₂) ₃	2.425(6) and 2.434(0)	2.001(7) and 2.007(1)	82.6(1)	106.36	3.208	-	0.002-0.018	0.001-0.012
[(PhCH ₂ CH ₂) ₂ PSe ₂] ^{-a}	-	2.145(5)	-	116.12	3.641	-	-	-

X = S or Se;

^a из *N,N*-диалкиламмониевых солей.

Как видно из [таблицы 39](#), $\text{Sb}(\text{Se}_2\text{PPh}_2)_3$ имеет более искаженную структуру SbSe_6 по сравнению со $\text{Sb}[\text{Se}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2]_3$ или $\text{Sb}[\text{Se}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2]_3$. По-видимому, большее искажение октаэдра в **148a** связано с наличием Ph-групп, которые непосредственно тесно связаны с атомами P. В тоже время $[\text{Sb}(\text{Se}_2\text{PPh}_2)_3]$ более симметричен, чем соответствующие дитиофосфиновые комплексы, что отражается в меньших разностях Δ (P-Se) и Δ (Sb-Se) в четырехчленных хелатных кольцах. Таким образом, в **148b** Δ (P-Se) находится в диапазоне 0.057–0.072 Å и Δ (Sb-Se) в диапазоне 0.320–0.384 Å, тогда как в $\text{Sb}(\text{S}_2\text{PEt}_2)_3$ и $\text{Sb}(\text{S}_2\text{PPh}_2)_3$ эти различия находятся в диапазонах Δ (P-S) 0.063–0.13 Å и Δ (Sb-S) 0.325–0.731 Å ([таблица 39](#)). Октаэдрическое искажение может быть описано отношением сжатия средней стороны треугольника к расстоянию между двумя противоположными треугольными гранями октаэдра.^[1504] Таким образом получается, что одна пирамида $\text{Sb}(1)\text{Se}(2)\text{Se}(3)\text{Se}(5)$ растягивается, тогда как противоположная $\text{Sb}(1)\text{Se}(1)\text{Se}(4)\text{Se}(6)$ сужается, и углы поворота, φ , между ними составляет 33.1, 39.3 и 47.5°.

Двугранные углы между фенильными кольцами в делененофосфинатных частях в **148b** составляют ок. 90°, тогда как для дитиофосфинатного комплекса $\text{Sb}(\text{S}_2\text{PPh}_2)_3$ это значение составляет 75.0°. Sb практически лежит в плоскости P_3 , а и выходит из плоскости на 0.103 Å, где для $\text{Sb}[\text{Se}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2]_3$ это значение составляет 0.043 Å. Отклонения атома Sb от четырехчленных циклов PSe_2Sb являются драматическими (0.213, 0.328 и 0.724 Å) по сравнению с значениями в $\text{Sb}[\text{Se}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2]_3$, где они близки к плоскости (среднее отклонение Sb от плоскости равно 0.128 Å). $\text{Sb}(\text{Se}_2\text{PPh}_2)_3$ обладает самым большим углом Se-Sb-Se в ряду подобных комплексов ([см. Табл. 39](#)).

Вторичные $\text{Se}\cdots\text{Se}$ короткие контакты наблюдаются между атомами Se соседних молекул **148a,b**, образуя слабосвязанные димеры. Это расстояние (около 3.67 Å) меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов Se (3.8 Å).^[1465]

Диселенофосфинаты VI^{III}

Изоструктурные комплексы **148c,d** имеют сходный структурный мотив. Они представляют собой дискретные комплексы, хелатированные диселенофосфинатными лигандами изобидентатным способом. Между тем, их серный аналог $\text{Bi}(\text{S}_2\text{PPh}_2)_3$ ^[1505] является реальным димером с пятиугольной пирамидальной геометрией, где лиганды являются анизоидентатными. Атом Bi в **148c,d** имеет искаженную октаэдрическую геометрию, где различия в длинах связей Bi-Se изменяются от 0.006 до 0.092 Å ([таблица 39](#)).

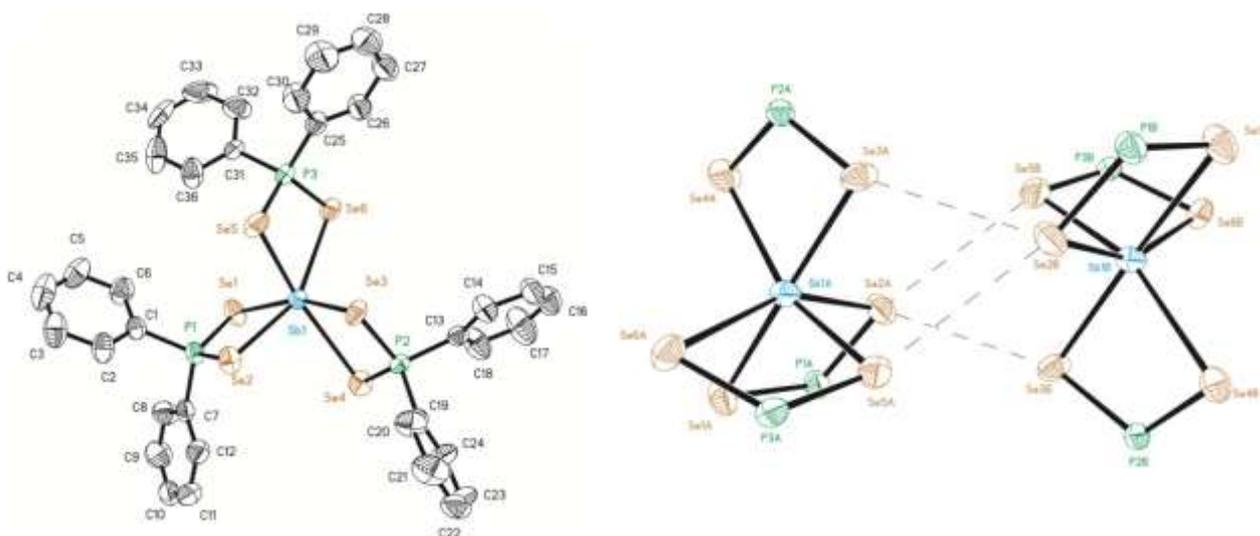


Рисунок 62. (а) Молекулярная структура $\text{Sb}(\text{Se}_2\text{PPh}_2)_3$ (**148b**), при 30%-ной вероятности теплового эллипсоида (атомы водорода опущены для ясности); (б) Вторичные взаимодействия $\text{Se}\cdots\text{Se}$, идентифицированные в **3** (2-фенилэтильные группы для ясности опущены).

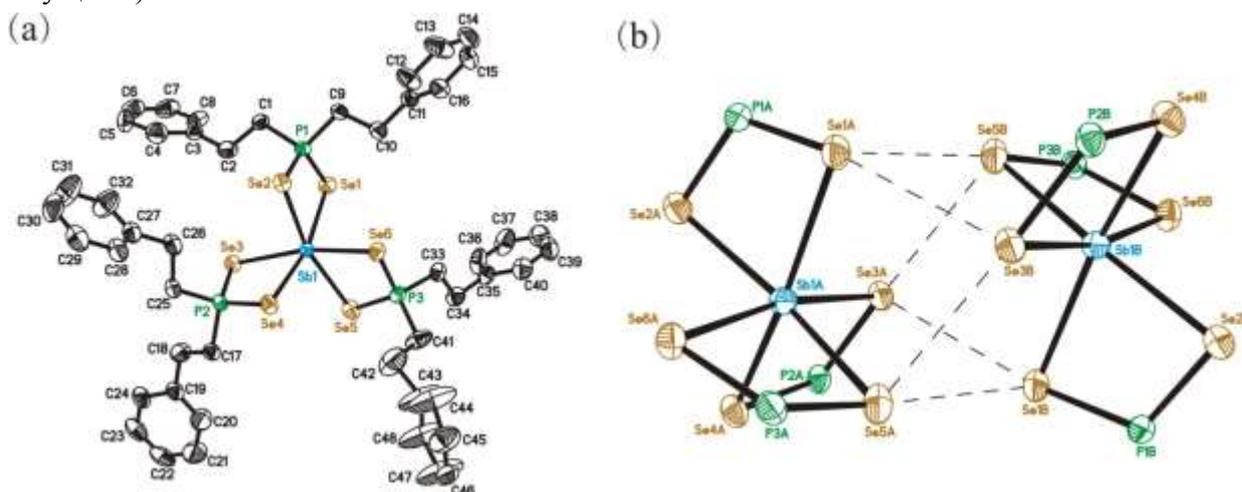


Рисунок 63. (а) Взгляд в перспективе $\text{Sb}[\text{Se}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2]_3$ (**148a**) при 30%-ной вероятности теплового эллипсоида (атомы водорода опущены для ясности); (б) Вторичные взаимодействия $\text{Se}\cdots\text{Se}$, идентифицированные в **3** (2-фенилэтильные группы для ясности опущены).

Связи P-Se почти равны по длине [$D(\text{P}-\text{Se})$ в диапазоне 0,001–0,017 Å] в отличие от связей в $\text{Sb}(\text{Se}_2\text{PPh}_2)_3$ и $\text{Bi}(\text{S}_2\text{PPh}_2)_3$.^[1505] Средние углы Se–Bi–Se в хелатированном кольце **148c,d** (75.77° и 75.77°) сравнимы с соответствующими значениями для $\text{Bi}[\text{Se}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2]_3$. Четырехчленные лепестки в **148c** не все близки к плоскости (отклонения Bi от плоскостей равны 0.054, 0.103 и 0.301 Å) в отличие от тех в $\text{Bi}[\text{Se}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2]_3$ ^[1490] (отклонение составляет только 0.095 Å). Средний угол скручивания Se–P–Se–Bi в **148c** равен $3.00(6)^\circ$. Среднее расстояние укуса $\text{Se}\cdots\text{Se}$ согласуется с наблюдаемыми в предшественнике $[\text{NH}_2\text{Et}_2][\text{Se}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2]$.^[1460] Сборка

комплекса в двух соединениях **148c,d** очень схожа, несмотря на большее отклонение Bi от плоскостей четырехчленных циклов PSe₂Bi (0.203, 0.360 и 0.755 Å для комплекса **148d**). Треугольные грани, образованные Se(1), Se(3), Se(5) и Se(2), Se(4) и Se(6) в **148d**, почти параллельны, угол между ними равен 178.06°.

Различия для связи Bi-Se варьируются в пределах от 0.006 до 0.097 Å. Средний угол Se-Bi-Se в хелатированном кольце составляет 75.77° и сопоставим с соответствующими значениями в сообщаемом комплексе «dsep»;^[1490] аксиальный угол Se(1)Bi(1)Se(4) равен 151.95°. Средний торсионный угол скручивания Se-P-Se-Bi равен 3.00(6)°. Угол поворота (φ) для описания октаэдрического искажения в **148c** составляет 40.5, 45.4 и 46.1°. Большое значение (~1.34), рассчитанное для оценки степени сжатия, указывает на сжатую структуру **148c**.

Среди коротких Se...Se контактов, существующие в **148c**, существует только три межмолекулярных расстояния, которые оказались значительно короче соответствующих сумм принятых радиусов Ван-дер-Ваальса для Se (принятый радиус Ван-дер-Ваальса селена составляет 1.9 Å): Se(5)...Se(2) 3.736 Å, Se(2)...Se(3) 3.726 Å, Se(3)...Se(5) 3.596 Å, и которые объединяет их в бесконечную цепь. В кристаллической упаковке Bi[Se₂PPh]₂ (**148d**), кроме Se...Se контактов [Se(1)...Se(2) 3.462 Å, Se(4)...Se(5) 3.550 Å], которые приводят к образованию полимерной цепи в твердом состоянии, существуют еще π-π взаимодействия трех Ph-колец трех смежных молекул. Расстояние между центроидами Ph-колец (3.630, 3.667 и 3.743 Å) хорошо расположено в пределах диапазона, указанного для рядов π-стыкованных колец (3.3–3.8 Å).^[1506] Средний двугранный угол между фенильными кольцами в делененофосфинатных частях в **6** (80.47°) близок к соответствующим значениям в представленном дитиофосфинатном комплексе Bi(S₂PPh₂)₃. Небольшие углы поворота (φ) в **6** составляют 29.8, 36.5 и 30.0° и большое значение степени сжатия (1.245) указывают на сжатую структуру.

Cr(III) диселенофосфинаты

Структура комплексов **148e,f** очень напоминает структуру их серных аналогов, Cr(S₂PR₂)₃ (R = Me, Cy или Ph).^[1502] Молекулы на самом деле очень похожи и демонстрируют ту же основную искаженную октаэдрическую геометрию, о которой говорилось выше для комплексов диселенофосфинато-пниктогены. Однако известно, что многогранник CrS₆ в Cr(S₂CNH₂)₃ скручивается тригонально антипризматическим способом. Аксиальный угол Se(2)Cr(1)Se(6) в **7** составляет 169.66°. Тем не менее, геометрия вокруг каждого атома Cr в **148e,f** является искаженным октаэдром. Атом Cr практически лежит в плоскости P₃, и он выходит из плоскости только на 0.075 (для **148e**) и 0.025 Å (для **148f**). Три диселенофосфинатных лиганда связываются с центральными ионами Cr избыточным способом с образованием хелатных

циклов PCrSe_2 , в которых отклонения Cr не равны как в **148e** (0.091, 0.227 и 0.487), так и в **148f** (0.161, 0.387 и 0.531 Å) (сравни с $\text{Cr}(\text{S}_2\text{PMe}_2)_3$,^[1502] где циклы PCrS_2 близки к плоскости).

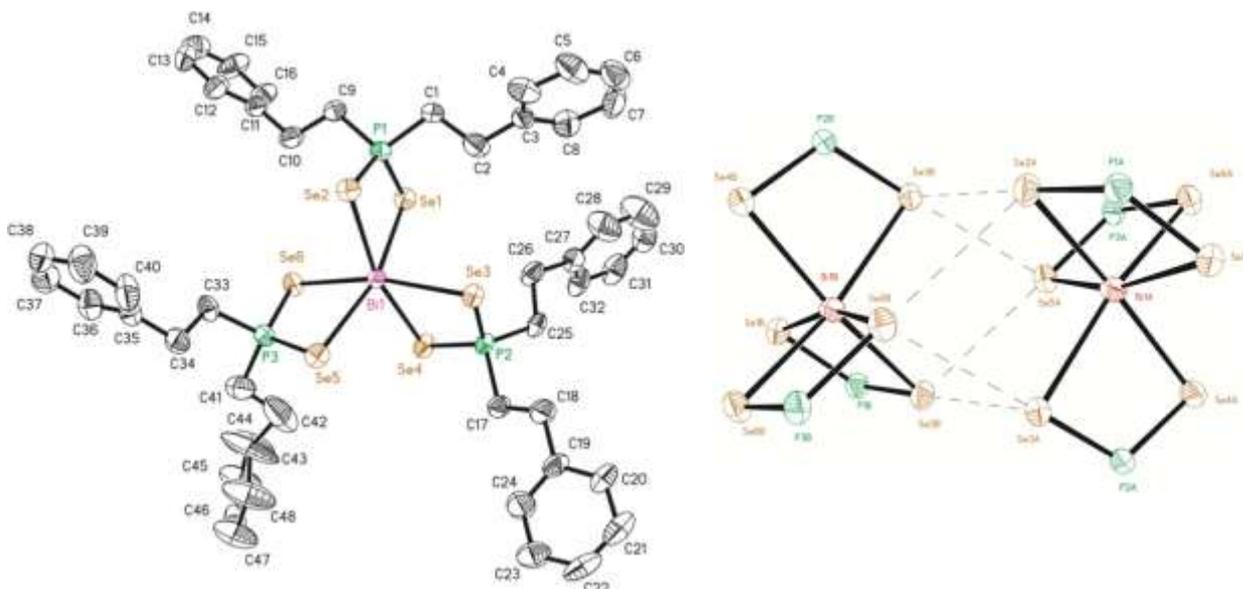


Рисунок 64. (а) Молекулярная структура $\text{Bi}[\text{Se}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2]_3$ (**148c**), при 30%-ной вероятности теплового эллипсоида (атомы водорода опущены для ясности); (б) Вторичные взаимодействия $\text{Se}\cdots\text{Se}$, идентифицированные в **148c** (2-фенилэтильные группы для ясности опущены).

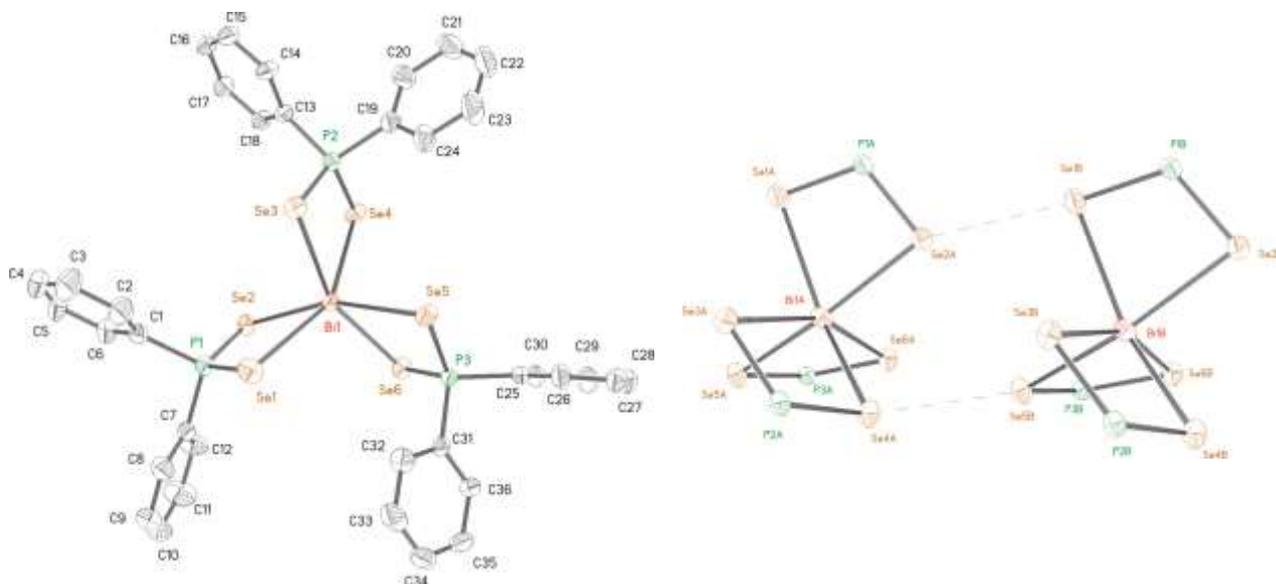


Рисунок 65. (а) Молекулярная структура $\text{Bi}(\text{Se}_2\text{PPh}_2)_3$ (**148d**), при 30%-ной вероятности теплового эллипсоида (атомы водорода опущены для ясности); (б) Вторичные взаимодействия $\text{Se}\cdots\text{Se}$, идентифицированные в **148d** (2-фенилэтильные группы для ясности опущены).

В обоих комплексах связи Cr–Se (2.547–2.571 Å) и P–Se (2.157–2.168 Å) почти равны по длине (табл. 39). Угол поворота (ϕ) для описания октаэдрических искажений в **148e** равен 47.2, 50.7 и 52.3° (таблица 39). Углы укуса хелатирующих лигандов варьируют от 105.92 до 107.40 Å, которые даже меньше, чем у $\text{Cr}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3$,^[1507] но среднее расстояние укуса (3.475 Å) меньше, чем у всех представленных диселенофосф(ин)атных лигандов и $[(\text{Cr}(\text{en}))_2(\text{GeSe}_4)_2]_2$ -аниона^[1508] (таблица 39). Среднее расстояние укуса Se...Se на 0,2 Å короче по отношению к исходному $[\text{NH}_2\text{Et}_2][\text{Se}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2]$.^[1460] Средняя длина связей Cr–Se составляет 2.567 Å, а длина отдельных связей Cr–Se не отличается более чем на 0.011 Å от этого среднего значения.

Степень сжатия (~ 1.208) для **148e** и (~ 1.219) для **148f** близка к идеальным параметрам неискаженного октаэдра ($s/h = 1.22$), а угол поворота равен 50.1° (в неискаженном октаэдре $\phi = 60^\circ$). Стоит подчеркнуть, что очень малые различия $\Delta(\text{P-Se})$ и $\Delta(\text{Sb-Se})$ в четырехчленных хелатных кольцах для обоих комплексов хрома приводят к наибольшей симметрии в данной серии. Эквивалентность связей характерна для диселенофосф(ин)атов переходных металлов, которые не подвержены электронному искажению.

Аналогично соединениям **148a–d** комплекс **148e** также демонстрирует существование коротких Se...Se межмолекулярных контактов [$\text{Se}(1)\cdots\text{Se}(3)$ 3.775 Å, $\text{Se}(1)\cdots\text{Se}(6)$ 3.712 Å, $\text{Se}(3)\cdots\text{Se}(6)$ 3.650 Å], что приводит к образованию димеров в твердом состоянии. Противоположно, $\text{Cr}(\text{Se}_2\text{PPh}_2)_3$ показывает отсутствие каких-либо селенофильных Se...Se-взаимодействий, которые являются специфическими для многих металлических диселенофосф(ин)атов.^[1471–1473]

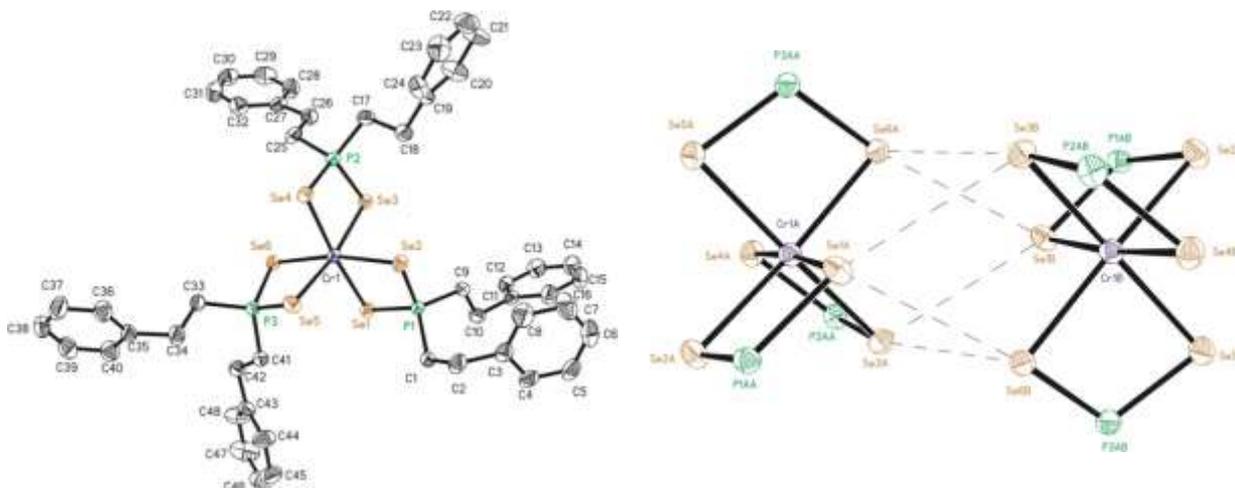


Рисунок 66. (а) Молекулярная структура $\text{Cr}[\text{Se}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2]_3$ (**148e**), при 30%-ной вероятности теплового эллипсоида (атомы водорода опущены для ясности); (b) The Se...Se secondary interactions identified in **7** (with phenylethyl groups omitted for clarity).

Расчет DFT $Sb(Se_2PPh_2)_3$

Как видно из данных рентгеновского излучения, комплексы Sb^{III} **148a,b**, в отличие от диселенофосфинатов Bi^{III} и Cr^{III} **148c-f**, имеют самый искаженный октаэдр MSe_6 из-за значительных различий в длинах связей $Sb-Se$ в каждом из фрагментов « $Sb(Se_2PR_2)$ » (таблица 39). Неясно, что вызывает такое различие: характеристика связывания в парах Sb -«диселенофосфинат» или своеобразные свойства твердотельной упаковки?

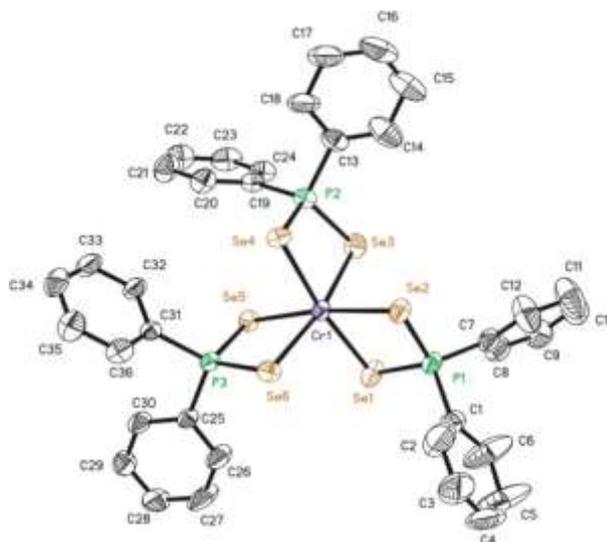


Рисунок 67. Молекулярная структура $Cr[Se_2PPh_2]_3$, **148f**, при 30%-ной вероятности теплового эллипсоида (атомы водорода опущены для ясности);

Чтобы объяснить геометрические особенности комплексов Sb «диселенофосфинат», мы провели DFT-расчет модельного комплекса, то есть $Sb(Se_2PPh_2)_3$, на уровне теории RB3PW91/DGDZVP с использованием пакета GAUSSIAN 09.^[1509] Оптимизированная структура была проверена как истинные минимумы посредством частотного анализа. Наши расчеты показали, что между оптимизированной DFT структурой и экспериментальной структурой твердого тела наблюдается относительно хорошее согласие, которое графически изображено на **рис. 68**, которое представляет собой выбранные геометрические параметры для координационной среды вокруг металлического центра. Таким образом, неэквивалентность связей $Sb-Se$ в диселенофосфинатах Sb^{III} обусловлена особенностями взаимодействия металл-лиганд.

Таким образом, сообщалось о синтезе, структурной характеристике и сравнительном анализе комплексов трис-хелатных комплексов Sb^{III} , Bi^{III} и Cr^{III} диселенофосфинатов. Мы обнаружили, что диселенофосфаты Sb^{III} , Bi^{III} и Cr^{III} кристаллизуются в виде моноядерных комплексов, в которых три «диселенофосфинатных» -лиганда координируют с центральным

ионом в искаженном октаэдрическом режиме, чтобы создать структуру «трехлопастного пропеллера». Анализируются и сравниваются параметры октаэдрических искажений в образовавшихся клетках MSe_6 . Как полиэдры $BiSe_6$, так и $CrSe_6$ оказываются наиболее симметричными, а соответствующий многогранник в диселенофосфинатах Sb^{III} существенно искажен.

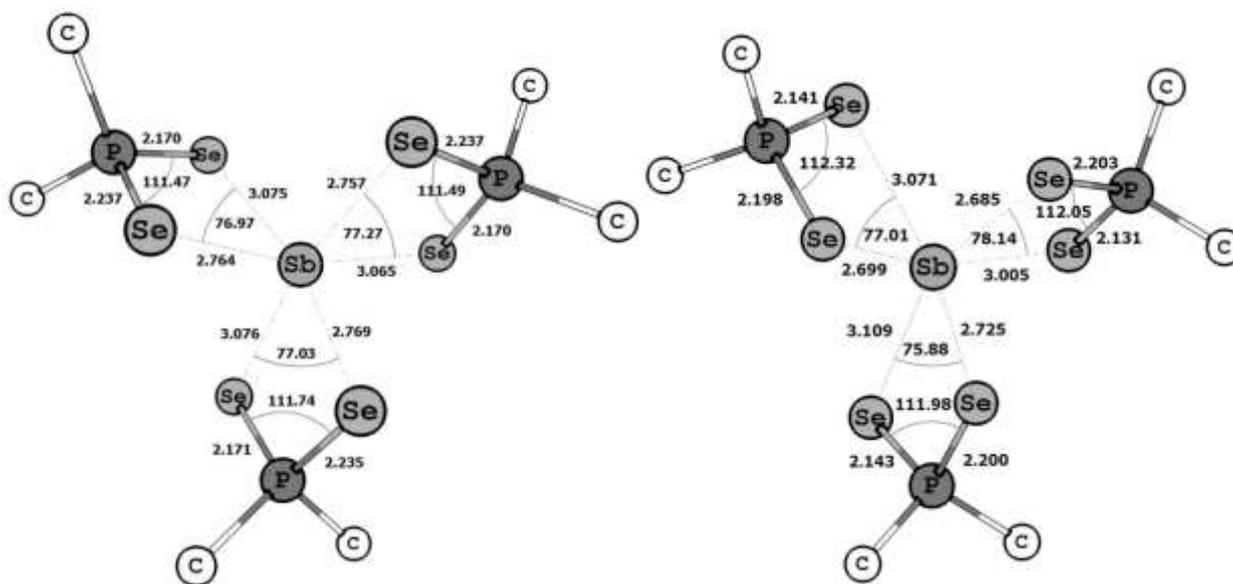


Рисунок 68. (а) Выбранные метрические данные для оптимизированной DFT структуры $Sb(Se_2PPh_2)_3$ (для ясности части Ph частично исключены); (б) то же самое для рентгеновской структуры $Sb(Se_2PPh_2)_3$

В комплексах Bi^{III} и Cr^{III} «диселенофосфинатные» -лиганды обнаруживают почти симметричную изобидантатную модель, тогда как в комплексах Sb^{III} для этих лигандов наблюдается асимметричный анизодидентатный способ связывания. В большинстве комплексов кристаллическая упаковка отображает полимерные цепи, которые образуются супрамолекулярными контактами $Se \cdots Se$ между атомами Se соседних молекул. Синтезированные комплексы представляют собой высокоперспективные одно-источниковые прекурсоры для изготовления наноматериалов из селенида металлов.

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

H-фосфоноселеноаты (вторичные фосфитселениды, $(RO)_2P(Se)H$), потенциально полезные синтетические промежуточные соединения, являются в значительной степени неизведанным классом соединений фосфора. Несмотря на то, что они известны долгое время, они остаются редкими и вряд ли доступны синтетически.^[1510-1513] Известные пути к *H*-фосфоноселеноатам в целом страдают от использования высокотоксичного H_2Se и агрессивных

диалкилфосфорохлоридов или достижимы через конкретные конденсирующие агенты.^[790, 1510, 1514] В то же время *H*-фосфоноселеноаты были также успешно использованы для окислительного фосфорилирования 3'-О-TBDMS-тимидина для получения динуклеозидных фосфороселеноатов с модифицированной 3'-5'-интернуклеотидной связью.^[1515-1517] Некоторые окислительные превращения динуклеозида *H*-фосфоноселеноата были изучены J. Stawinski.^[1518-1519] Однако преобразование группы P=Se (где степень окисления атома P+3) либо не касалось, либо почти игнорировалось из-за неустойчивости *H*-фосфоноселеноатов по отношению к диспропорционированию. Из-за потенциальных применений *H*-фосфоноселеноатов в качестве предшественника различных биологически важных фосфатных эфиров и их аналогов в биомедицине селена^[1520] мы провели систематические исследования этого класса соединений. Мы обнаружили, что стабильный фосфоноселеноатный реагент [FpP(Se)(OⁱPr)₂, **149**], сопряженное основание вторичного фосфитселенида, может быть легко получено из диседенофосфатного (dsep) аниона и Fp димера (Fp = Cr(CO)₂Fe).^[1439, 1521-1522] Последний является высокопотенциальным предшественником для дизайна новых аддуктов Льюиса (в реакции с мягкими кислотами Льюиса Cu(I), Ag(I), Cd(II), Hg(II)),^[1439, 1521-1524] аддуктов с переносом заряда (с иодом)^[1522] или Se-метилированными продуктами (с реагентом Меервеина).^[1522]

Чтобы лучше понять факторы, которые определяют координационную химию фосфитселенидов, и более подробно изучить эту химию, мы начали исследование FpP(Se)(OⁱPr)₂ (**149**) с «промежуточными» кислотами Льюиса: трихлоридов 13 группы⁴⁹ (Ga, In).^[1527-1531] Было продемонстрировано, что InCl₃ может образовывать комплексы с такими мягкими кислотами Льюиса как (RO)₂PSe₂⁻ или R₂PSe₂⁻,^[1429, 1489, 1532] где P-атом имеет степень окисления +5. Известно также, что O'Brien и др. синтезировали Льюисовские аддукты, M(ⁱPr₂PSe₂)₃, на основе кислоты Льюиса GaCl₃ и InCl₃ с мягкими основаниями Льюиса (R₂PSe)₂Se.^[1201, 1414] Следует отметить, что [(SePPh₂)₂N]⁻ анион также образует стабильные трис-хелаты с InCl₃.^[1533] Кроме того, хорошо известно, что «dsep-анион» может быть окислен некоторыми «промежуточными» кислотами Льюиса (FeCl₃, VCl₃, VO₂SO₄)^[1471, 1534-1535] с образованием окисленных продуктов [(RO)₂PSe)₂Se_n], что указывает на значительную разницу в энергии пограничных орбиталей реагентов. Таким образом, различия в электронном распределении в орбиталях и размере энергетической щели между селенофосфорильными соединениями и различными кислотами Льюиса могут приводить к различным видам взаимодействий НОМО-LUMO: (а) аддуктам Льюиса в случае достаточно «мягких» кислот Льюиса, (б) продуктам окисления для

⁴⁹ Трехвалентные хлориды 13-й группы являются сильными кислотами Льюиса, благодаря наличию незанятой p-орбитали и сильной электроотрицательности галогена. Было показано, что GaCl₃ и AlCl₃ по силе очень близки. Однако InCl₃ слабее по сравнению с GaCl₃.^[1525-1526]

«пограничных» кислот Льюиса в результате несоответствия Льюисовских пар. Это связано с более низкой «мягкостью» и высоким потенциалом восстановления (E_0^r)⁵⁰ для этих кислот Льюиса. Исходя из этих фундаментальных фактов, предполагалось, что **149** может реагировать с GaCl₃ и InCl₃ образуя аддукты Льюиса; однако некоторые электронные аргументы делают эти факты несостоятельными (см. ниже). На самом деле тут образуются продукты окисления типа [(Cr(CO)₂FeP(OⁱPr)₂Se_n]²⁺, которые содержат катенированную селеновую цепь. Насколько нам известно, до сих пор не было сообщений о железосодержащих селенофосфорильных соединениях с Fe-P-(Se)_n-P-Fe-связью. Хотя в литературе встречаются окислительные кросс-сочетания некоторых селеноорганических соединений с различными кислотами Льюиса,^[1537-1540] реакции же конденсации ^{III}P=Se фрагментов не известны. Наиболее часто встречающиеся связи P-Se_n-P в органической химии селена и фосфора соединены нейтральными атомами фосфора (V)^[1510, 1541-1548] или генерируются путем одноэлектронного окисления диселенофосф(ин)атов,⁵¹ в качестве одноотрицательных зарядовых лигандов. В литературе имеется лишь несколько примеров реакций окисления фрагмента P=Se в (Me₂N)₃P=Se и 1,1'-бис(ди-трет-бутилфосфороселеноил)ферроцене сильными кислотами Льюиса (BiCl₃) или кислотным металлоценом (тетрафторборат ацетилферроцена)^[1553] с образованием дикатионных [P-Se-Se-P]²⁺ фрагментов,⁵² которые были подтверждены рентгеновскими анализами.^[1555-1556] Тем не менее, P-атом в этих двух соединениях пента-валентный. Никому не удалось произвести одноэлектронное окисление вторичных фосфитселенидов или их сопряженных оснований на Se=P^{III}.

Два комплекса галлия(III), **150** [(FpP(OⁱPr)₂Se_n][GaCl₄]₂ [n = 2 (a), 3 (b)] и два комплекса индия(III), **151** [(FpP(OⁱPr)₂Se_n][InCl₄]₂ [n = 2 (a), 3 (b)], были получены реакцией двух эквивалентов кислот Льюиса с **149** в DCM при -30°C и 5°C, соответственно (схема 222). Во всех случаях соединения **150** и **151** были получены в виде неразделимой смеси с выходом 71% и 77% соответственно. Присутствие катенированной селеновой цепи с различным числом атомов селена (Se₂ для **150a** и **151a** и Se₃ для **151b** и **151b**) было идентифицировано методом PCA (в случае **150b** и **151a**, рисунки 69 и 70) и химическими исследованиями (для смеси **150**, см. ниже). Интересно, что окисление не останавливается в процессе сочетания, но протекает далее и

⁵⁰ Поскольку параметр мягкости ($E_n^\#$) зависит от диэлектрической проницаемости (ϵ) используемого растворителя, его оценивали на основе уравнения Клопмана в том растворителе, в котором была получена реакция; $E_n^\#(\text{Fe}^{3+}, \text{ацетон}) = 1.11 \text{ эВ}$; $E_n^\#(\text{V}^{3+}, \text{EtOH}) = 2.70 \text{ эВ}$; $E_n^\#(\text{VO}^{2+}, \text{iPrOH}) = 2.01 \text{ эВ}$; $E_n^\#(\text{Ga}^{3+}) = -1.54 \text{ эВ (DCM)}$; $E_n^\#(\text{In}^{3+}) = -2.08 \text{ эВ (DCM)}$, -25.60 (PhMe) , $E_n^\#(\text{P}=\text{Se}) \sim -4.11 \text{ эВ (DCM)}$, $E_m^\#(\text{P}-\text{Se}) \sim -6.93 \text{ эВ (DCM)}$, $E_m^\#(\text{HSe}^-) \sim -7.19 \text{ эВ (DCM)}$; Данные восстановительных и окислительных потенциалов взяты из ^[1536]. $E_0^r(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.77 \text{ В}$; $E_0^r(\text{VO}^{2+}/\text{V}^{3+}) = +0.34 \text{ В}$; $E_0^r(\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}) = -0.26 \text{ В}$; $E_0^r(\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}^+) = -0.75 \text{ В}$; $E_0^r(\text{In}^{3+}/\text{In}^+) = -0.44 \text{ В}$; $E_0^o(\text{1}^{o+}) = 0.81 \text{ В}$; ^[1523] $E_0^o(\text{dsep}^{o+}) = 0.24 \text{ В}$.

⁵¹ Диселенофосф(ин)аты обычно окисляются в результате одноэлектронного окисления йодом.^[1416, 1549-1552]

⁵² В то же время тетрафторборат ацетилферроцена ($[\text{Fc}]^+ \text{BF}_4^-$) представляет собой 17-электронный, не Льюисовский кислотный металлоцен.^[1554]

приводит к дисмутации, что в конечном счете приводит к смеси катенов. Однако разделение обоих катенов было невозможно в силу их схожей растворимости в органических растворителях и исключительной чувствительности к влажности воздуха. Эта особенность особенно характерна для подобных соединений.^[1557] По-видимому, до настоящего времени нет никаких литературных сообщений об окислении фосфоселеноатов какими-либо кислотами Льюиса, кроме BiCl_3 .^[1555]

Схема 222. Реакционная способность GaCl_3 и InCl_3 по отношению к фосфоселеноату **149**.

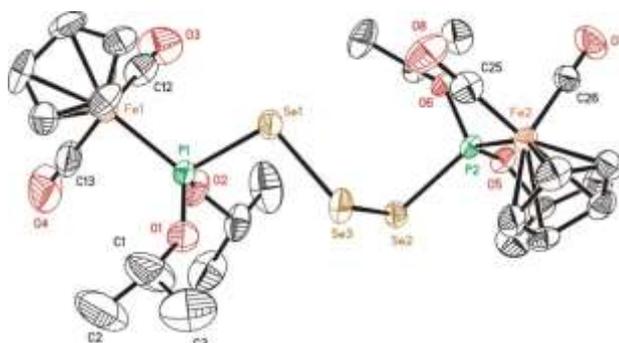
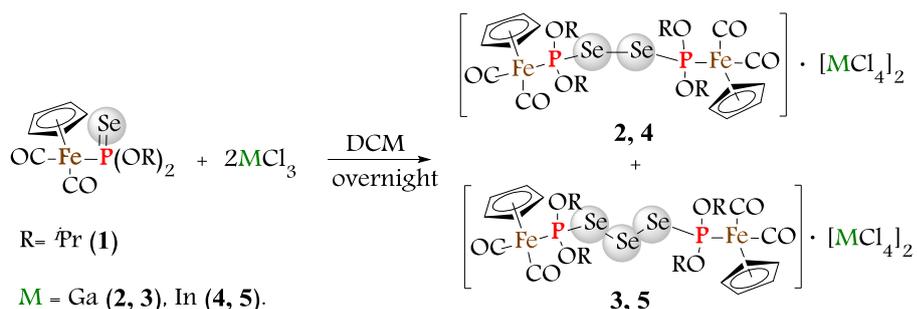


Рисунок 69. Перспективный вид дикатионного комплекса в **150b** с H-атомами, опущенными для ясности. Выбранные длины связей (Å) и углы (град): $\text{Se}(1)\text{-P}(1) = 2.2580(15)$, $\text{Se}(1)\text{-Se}(3) = 2.3349(10)$, $\text{Se}(2)\text{-Se}(3) = 2.3154(9)$, $\text{Se}(2)\text{-P}(2) = 2.2688(13)$, $\text{Fe}(1)\text{-P}(1) = 2.1730(16)$, $\text{Fe}(2)\text{-P}(2) = 2.1661(14)$; $\text{Se}(2)\text{-Se}(3)\text{-Se}(1) = 107.09(4)$, $\text{P}(1)\text{-Se}(1)\text{-Se}(3) = 104.16(5)$, $\text{P}(2)\text{-Se}(2)\text{-Se}(3) = 101.50(4)$, $\text{Fe}(2)\text{-P}(2)\text{-Se}(2) = 119.71(6)$, $\text{Fe}(1)\text{-P}(1)\text{-Se}(1) = 108.68(7)$; $\text{P}(1)\text{-Se}(1)\text{-Se}(3)\text{-Se}(2) = 96.14$, $\text{P}(2)\text{-Se}(2)\text{-Se}(3)\text{-Se}(1) = 85.97$.

В то же время GaCl_3 и InCl_3 ^[1489] взаимодействуют с диизопропилдиселенофосфатом аммония в метаноле при 0°C давая трис(диселенофосфат)галлия(III) **152a** и трис(диселенофосфат)индия(III) **152b** с выходом 85% и 70%, соответственно (схема 174).

Схема 174. Реакция GaCl₃ и InCl₃ с «dsep».

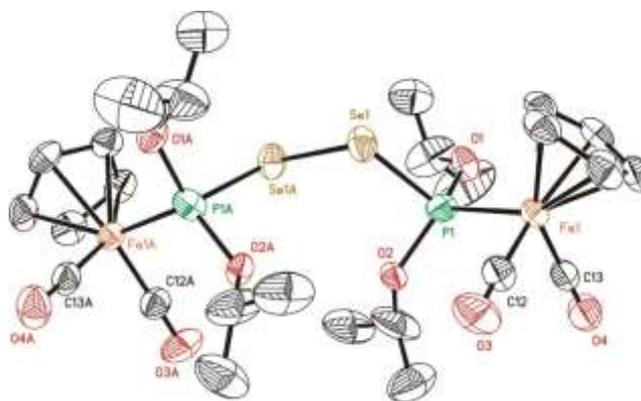
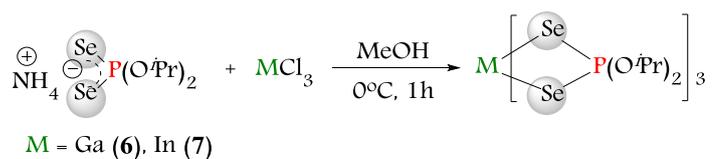


Рисунок 70. Перспективный вид дикатионного комплекса в **151a** с опущенными атомами Н для ясности. Избранные длины связей (Å) и углы (°): Se(1)-P(1) = 2.2565(18), Se(1)-Se(1A) = 2.3490(13), Fe(1)-P(1) = 2.1732(17); P(1)-Se(1)-Se(1A) = 103.05(5), Fe(1)-P(1)-Se(1) = 109.65(7); P(1)-Se(1)-Se(1A)-P(1A) = 120.15, Fe(1)-P(1)-Se(1)-Se(1) = -171.82.

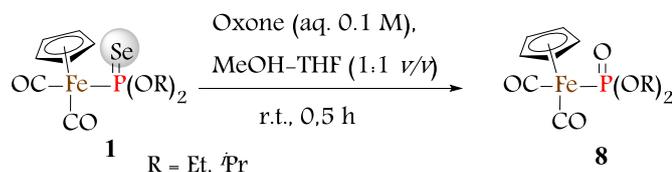
По-видимому, энергии НОМО в $(\text{RO})_2\text{PSe}^{2-}$ анионе и LUMO в GaCl₃ и InCl₃ хорошо совпадают друг с другом. Они резко контрастируют с таковыми в нейтральном фосфонселеноате **149** из-за значительно больших различий в энергии между НОМО 1 и LUMO кислоты Льюиса.⁵³ В соответствии с уравнением Клопмана^[1561] различие постулирует, что аддукты не могут быть сформированы, но может произойти только перенос электронов от атома Se в **149** к кислоте Льюиса. Интересно отметить, что довольно жесткая кислота Льюиса, такая как FeCl₃, реагирует с **149** или 'dsep', давая продукты окисления из-за более низкого параметра мягкости ($E_n^\ddagger = -0,73$ эВ в DCM) и более высокого E_0^r по сравнению с теми для Ga³⁺ и In³⁺ (см. 48 сноску). Напротив, реакция AlCl₃ (жесткая кислота Льюиса) как с **149**, так и с dsep не приводили ни к продуктам окисления, ни к аддуктам Льюиса, и этот факт хорошо коррелирует с концепцией жестких-мягких кислот и оснований (HSAB). Примечательно, что более мягкий атом Te в [TePR₂]₂N⁻ анионе взаимодействовал с GaCl₃ в неполярном растворителе, таком как толуол, при -78°C, образуя сначала неустойчивый аддукт Ga[(TePR₂)₂N]₃, который затем подвергся внутреннему окислительно-восстановительному процессу с последующей

⁵³ Хотя реальные величины НОМО для нейтрального **149** и заряженного «dsep» все еще неизвестны, для грубого сравнения мы предполагаем, что эти значения являются средними из опубликованных значений для третичных фосфинселенидов ($\approx -5,2 \div -5,7$ эВ)^[1556, 1558-1559] и селенида анион (HSe⁻, -9,8 эВ)^[1560] соответственно, благодаря чему было установлено, что НОМО в основном локализован на атомах Se; Значения LUMO для Ga³⁺ (-30,7 эВ) и In³⁺ (-28,0 эВ) взяты из ^[1560].

перегруппировкой и димеризацией.^[1562-1563] В связи с этим считается, что GaCl₃ является «промежуточной» кислотой Льюиса, и ее очень низкий E_0^r позволяет образовывать ей аддукты Льюиса с «dsep» без каких-либо дополнительных окислительно-восстановительных реакций. Другими словами, ход реакции зависит от потенциала восстановления, «относительной мягкости» в данном растворителе и энергетической щели граничных орбиталей реагентов. Таким образом, потенциалы окисления для **149** и 'dsep' настолько различны: 0.81 и 0.24 В соответственно,^[1523, 1564-1565] что нет ничего удивительного, что **149** легко окисляется в реакции с «промежуточными» кислотами Льюиса (GaCl₃ и InCl₃), тогда как 'dsep' дает кислотно-основные аддукты Льюиса.^[1489]

Двухэлектронное окисление халькогенофосфорных соединений происходит с помощью мощных окислителей. Сообщается о стандартном методе окисления для превращения тио- и селенофосфорильных соединений в оксофосфорильные соединения с помощью Оксона.^[1566] Так, фосфоселеноаты обрабатывали 2 экв. оксона (в виде 0,1 М водного раствора) в смеси MeOH-THF (1: 1) давая чисто фосфит **153** с выходом 90% (схема 223).

Схема 223. 2-ух электронное окисление фосфоселеноатов **1**.



Все соединения были охарактеризованы различными спектроскопическими методами (многоядерным ЯМР, ИК) и микроанализами. Соединения **150**, **151** растворимы в обычных полярных органических растворителях и кристаллизуются из растворов DCM с медленной диффузией гексана с получением прозрачных бесцветных кристаллов. К счастью, нам удалось получить монокристаллы солей галлия **150b** и индия **151a**, подходящие для рентгеноструктурных исследований, что позволило решить их молекулярные структуры. Ранее сообщалось, что подобные селенофосфорные соединения довольно нестабильны и быстро разлагаются, когда раствор подвергается воздействию воздуха или влаги.^[1567-1568] Мы обнаружили, что эти комплексы кажутся стабильными при -20°C в течение нескольких дней в атмосфере сухого азота. Раствор постепенно разлагается при стоянии при комнатной температуре при дневном свете. Однако разделение этих катенатов было невозможно в силу их сходной растворимости в органических растворителях и исключительной чувствительности к влажности воздуха. Рентгеновские структуры **150b** и **151a** (рис. 69 и 70) подтверждают наличие связи P-(Se)_n-P (где n = 2 или 3). Галлий(III)диселенофосфат **152a** более стабилен, чем

соединения **150**, **151**. Структура состоит из одного хелатного и двух подвесных «диселенофосфатных»-лигандов в искаженной тетраэдрической геометрии вокруг центрального атома галлия (рис. 71). Он является изоструктурным с его диселенофосфинатным аналогом $[\text{Ga}(\text{Se}_2\text{P}(\text{iPr})_2)_3]$.^[1201, 1414] Соединение **153** представляет собой маслянистый продукт и является высокорастворимым в общем органическом растворителе. Присутствие фосфитовой группы в первую очередь определяется с помощью ^{31}P ЯМР и ИК-спектров, и его состав полностью подтверждается масс-спектрометрией MALDI-TOF (см. Ниже).

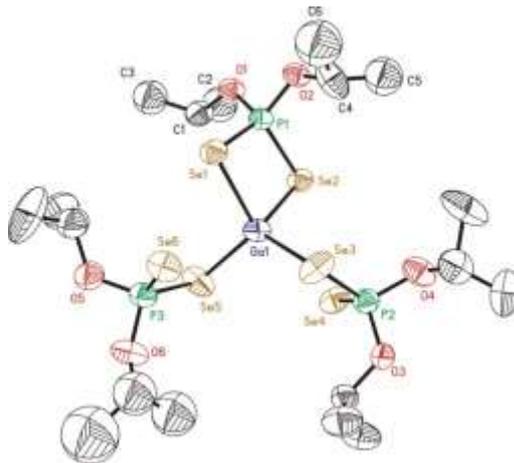


Рисунок 71. Молекулярная структура **152a**. Выбранные длины связей (Å) и углы (°): Ga(1)-Se(1) = 2.4496(12), Ga(1)-Se(2) = 2.4450(12), Ga(1)-Se(3) = 2.3600(13), Ga(1)-Se(5) = 2.3690(12), Se(1)-P(1) = 2.173(2), Se(2)-P(1) = 2.174(2), Se(3)-P(2) = 2.221(2), Se(4)-P(2) = 2.079(3), Se(5)-P(3) = 2.187(2), Se(6)-P(3) = 2.088(2); Se(2)-Ga(1)-Se(1) = 89.82(4), Se(3)-Ga(1)-Se(5) = 119.47(5), Se(1)-P(1)-Se(2) = 105.28(8), Se(4)-P(2)-Se(3) = 115.80(11), Se(6)-P(3)-Se(5) = 115.52(11).

Соединение **150b** кристаллизуется в орторомбической пространственной группе $Pna2_1$ с четырьмя молекулами в элементарной ячейке. Рентгеноструктурный анализ показывает, что дикалиевая соль содержит цепь Se_3 для соединения двух $(\text{iPrO})_2\text{PFr}$ групп. Расстояние P-Se в **150b** (среднее значение 2.263(2) Å) значительно превышает соответствующее расстояние в **149** (2.128(1) Å), что указывает на то, что в первой существует единственная связь P-Se. Они близки к средней длине связи P-Se, обнаруженной в $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PSe}^-]_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]$ (2.230 Å)^[1555] и $[\text{dtbpfSe}_2][\text{BF}_4]_2$ (2.275 Å).^[1556] В цепочке Se_3 длины связей Se-Se неравны [Se1-Se3, 2.3349(10), Se2-Se3 2.3154(9) Å] и почти идентичны тем (2.3448(6) и 2.3439(6) Å) в (Se)P-Se₃-P(Se) фрагменте $[(\text{EtO})_2\text{P}(\text{Se})]_2\text{Se}_3$.^[1535] Торсионные углы для P(1)-Se(1)-Se(3)-Se(2) (96.14°) и P(2)-Se(2)-Se(3)-Se(1) (85.97°) показывают, что эти плоскости почти перпендикулярны и сравнимы с таковыми в $[\text{dtbpfSe}_2][\text{BF}_4]_2$ (-96.19°) и в $[(\text{EtO})_2\text{P}(\text{Se})]_2\text{Se}_3$ (-87.8°).^[1535]

Расположение трех атомов Se выглядит как спираль вдоль оси P-P. Угол скручивания Fe-P-P-Fe составляет 85.78°. Кроме того, на каждой стороне плоскости Se_3 лежат два $\text{FrP}(\text{O}^{\text{iPr}})_2$

фосфорильных фрагмента. Следует отметить, что торсионные углы Se-P-Fe-X_{Cr} неэквивалентны (49.51 и -60.21°); это различие можно объяснить наличием сильных ван-дер-ваальсовых контактов между двумя атомами хлора (Cl5 и Cl8) тетрахлоргаллата с двумя соседними атомами Se (Se2 и Se3). Se3...Cl5 и Se2...Cl8 несвязанные расстояния 3.542 и 3.557 Å, соответственно, немного короче суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов (3.65 Å).^[1569]

Соединение **151a** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе *C2/c*. Рентгеноструктурный анализ **151a** показывает, что два фрагмента FpP(OⁱPr)₂ соединены вместе через Se₂ мостик, и структура состоит из дискретного (Fp(OⁱPr)₂PSe-)₂ дикатиона и двух анионов тетрахлориндата. В мостике Se₂ расстояние связи Se-Se составляет 2.349(1) Å, что типично для одиночной связи Se-Se.^[1570] а структура centrosymmetric. Торсионный угол скручивания P-Se-Se-P (120.15°) в **151a** значительно больше, чем в [dtbpfSe₂][BF₄]₂ (-96.19°)^[1556] и [(Me₂N)₃PSe-]₂[Bi₂Cl₈] (-112.4°).^[1555] Торсионные углы Se-P-Fe-X_{Cr} (-58.56°) сравнимы с углами в *n*-пропильном производном **149**.^[1522] В отличие от структуры, опубликованной Willey и др.,^[1555] противоион в [(Me₂N)₃PSe-]₂[Bi₂Cl₈] существует в виде полимерной анионной цепи [(BiCl₄)₂]_n²ⁿ⁻; однако и тетрахлоргаллат, и -индат показывают дискретные анионы в **150b** и **151a** соответственно.

Соединение **152a** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе *C2/c* с восемью молекулами в элементарной ячейке. Атом галлия координирован двумя «dsepr» лигандами монодентатным образом и одним хелатирующим «dsepr» лигандом. В то время как бидентатные расстояния Ga-Se, 2.4496(12) и 2.4450(12) Å, почти такие же, как в [(ⁱPr₂PSe₂)₃Ga], монодентатные расстояния Ga-Se, 2.3600(13) и 2.3690(12) Å, немного короче, чем (2.385(5) и 2.396(4) Å), идентифицированные в [(ⁱPr₂PSe₂)₃Ga].^[1201, 1414] Углы вокруг Ga(III) находятся в диапазоне 89.82(4)-119.47(5) и указывают на псевдотетраэдрическую геометрию. Четырехчленный хелат Se-P-Se-Ga является приблизительно плоским. Структура отличается от ее более тяжелого собрата: [(ⁱPrO)₂PSe₂)₃In], который имеет три хелатирующих «dsepr» -лиганда вокруг центра In(III) в искаженной октаэдрической геометрии.^[1429] Избранные кристаллографические данные для соединений **150b**, **151a** и **152a** см. в приложении 1.

ИК-спектры дикатионных комплексов **150** и **151** показали отсутствие полос поглощения для ν(P=Se) при 540-600 см⁻¹ по сравнению с их исходным соединением **149**. Вместо этого полоса валентного колебания для P-Se была идентифицирована в диапазоне 320-374 см⁻¹ и Se-Se в диапазоне 226-251 см⁻¹ для **150** и **151**. Валентное колебание Se-Se для Cs₄Th₄P₄Se₂₆ наблюдалось при 252 см⁻¹.^[1549] ИК-спектры **150b** и **151a** показали характерные пики для

симметричных и антисимметричных полос валентных колебаний двух групп CO при 2014–2015 и 2057–2058 см^{-1} , соответственно, подтверждая сохранение степени окисления железа (+2) в обеих молекулах. $\nu(\text{CO})$ имеет приблизительно 20 см^{-1} более высокую частоту в этих соединениях по сравнению с их предшественником **149**. ИК-спектры **153** показывают типичный ν_{CO} при 1985 и 2036 см^{-1} , фосфорильную группу $\nu_{\text{P=O}}$ при 1142 см^{-1} и алифатической фосфатной группы ν_{POC} при 977 и 970 см^{-1} .

К сожалению, пики молекулярных ионов не были обнаружены в положительном спектре масс MALDI-TOF для дикатионных комплексов **150** и **151**. Однако наблюдались пики фрагментов для **150b** и **151a** при m/z 429.81, 391.02 и 349.91 (428.94, 391.17, 350.06 для **151a** и **151b**), что соответствовало $[(\text{FpP}(\text{O}^i\text{Pr})_2)_2\text{Se}_3 - \text{CO}]^{2+}$ (m/z 430.55), $[(\text{FpP}(\text{O}^i\text{Pr})_2)_2\text{Se}_2 - \text{CO}]^{2+}$ (m/z 391.07) и $[(\text{FpP}(\text{O}^i\text{Pr})_2)_2\text{Se}_2 - 4\text{CO}]^{2+}$ (m/z 349.05), соответственно. С другой стороны, пики, соответствующие GaCl_4^- и InCl_4^- , были идентифицированы в масс-спектрах отрицательных ионов. Положительный масс-спектр MALDI-TOF для **153** отображает пик молекулярных ионов при m/z 343.04 (M_{calc} 342.20, $[\text{M} + \text{H}]$), что дает дополнительные доказательства в поддержку структурного отнесения для **153**.

Спектры ЯМР ^{31}P для **150** и **151** показывают только синглет, в окружении пары ^{77}Se -сателлитов ($J_{\text{PSe}} = 511$ Гц для **150** и 525 Гц для **151a**, 523 Гц для **151b** соответственно) при 223 К. Уменьшение констант щепления в **150** и **151** по отношению к предшественнику **149** ($J_{\text{PSe}} = 713$ Гц) указывает на то, что порядок связей P-Se уменьшился и согласуется с порядком для типичной одинарной связи P-Se.^[1571] Химический сдвиг ^{31}P продуктов сдвинут в слабое поле на 10 м.д. по сравнению с их предшественником **149**. Аналогичные слабопольные сдвиги были отмечены также для вышеупомянутых диселеновых солей $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PSe-}]_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]$ и $[\text{dtbpfSe}_2][\text{BF}_4]_2$. Интересно, что противоионы GaCl_4^- и InCl_4^- мало влияют на химические сдвиги ^{31}P , что, по-видимому, связано с сильной сольватацией ионов в дейтерированном растворителе. В случае InCl_3 оба комплекса (**151a,b**) имеют только один резонанс в ^{31}P ЯМР при комнатной температуре (176.3 м.д.) и два перекрытых резонанса при 223 К (179.5 и 179.8 м.д.), тогда как два ^{31}P -резонанса для **150a,b** остаются хорошо разделимы независимо от температуры (рисунок 69). Однако $^1J_{\text{PSe}}$ в галлатах **150a,b** меньше, чем в индатах **151a,b**, что отражает сильные ван-дер-ваальсовы контакты двух атомов хлора в тетрахлоргаллате (Cl5 и Cl8) с двумя соседними атомами Se (см. выше). Любопытно, что мы не смогли обнаружить резонанс ЯМР ^{77}Se для любого из дикатионных комплексов в интервале температур 298–253К, предположительно из-за уширения линии, вызванного быстрой релаксацией ядер селена в этих больших и асимметричных молекулах. Только при 223К ^{77}Se ЯМР-исследования показывают два дублета

при $\delta = 212$ ($^1J_{\text{PSe}} = 508$ Гц, **150a**), $\delta = 186,9$ ($^1J_{\text{PSe}} = 512$ Гц, **150b**) для галлатов и $\delta = 127,6$ ($^1J_{\text{PSe}} = 503$ Гц, **151a**), $\delta = 150,4$ ($^1J_{\text{PSe}} = 526$ Гц, **151b**) для индатов (рисунки 72). Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР для **150** и **151** только подтверждают присутствие молекул лиганда.

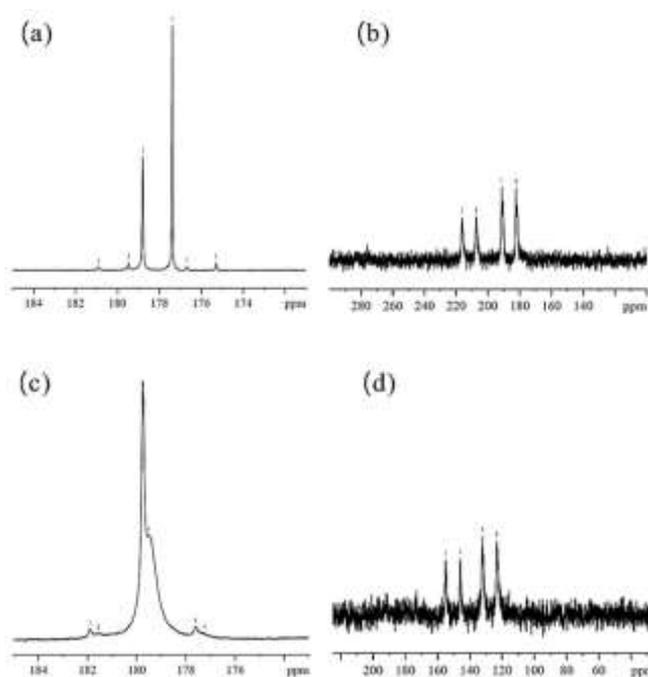


Рисунок 72. (a) ^{31}P ЯМР-спектр смеси **150a,b** в ацетоне- d_6 при 223 К; (b) ^{77}Se ЯМР-спектр смеси **150a,b** в ацетоне- d_6 при 223 К; (c) ^{31}P ЯМР-спектр смеси **151a,b** в ацетоне- d_6 при 223 К; (d) Спектр ЯМР ^{77}Se смеси **151a,b** в ацетоне- d_6 при 223 К.

ЯМР ^{31}P -спектроскопические исследования для **152a** в CD_2Cl_2 подтверждают образование трис(диселенофосфата)галлия(III). При температуре окружающей среды наблюдаются два химических сдвига: один резкий резонанс при 63.0 м.д. с набором сателлитов селена ($^1J_{\text{PSe}} = 617$ Гц) и небольшой, слегка широкий резонанс при 53.9 м.д. ($^1J_{\text{PSe}} = 584$ Гц). При понижении температуры до 183 К узкий сигнал расширяется и сдвигается на ~ 1.5 м.д. в слабое поле. Второй пик (55.4 м.д.) обостряется, и его интенсивность резко возрастает. Однако их коэффициент интеграции остается примерно одинаковым (2:1) (рис. 73). Узкий сигнал при 183К, который является широким при 293 К, представляет собой химический сдвиг хелатирующего «диселенофосфата», для которого хелатообразующий обмен происходит быстро при 293К, но замедляется при 183К. Аналогичный обмен для «диселенофосфатных» лигандов в растворе был идентифицирован в его более тяжелом собрате: $\text{In}(\text{dse})_3$.^[1489] Поскольку в структуре РСА **152a** (см. выше) имеются два подвесных 'диселенофосфатных' -лиганда, ожидается два набора селеновых сателлитов вместо одного пика при 63.0 м.д.

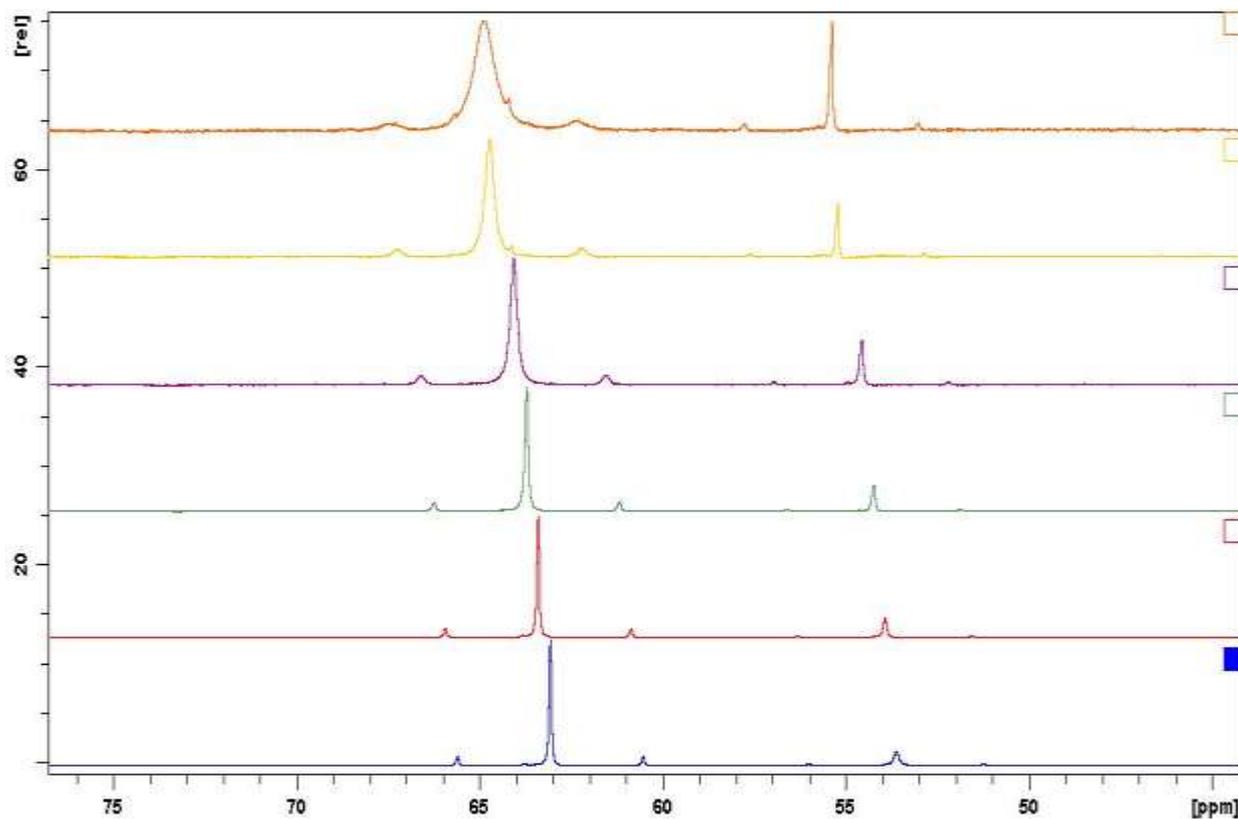


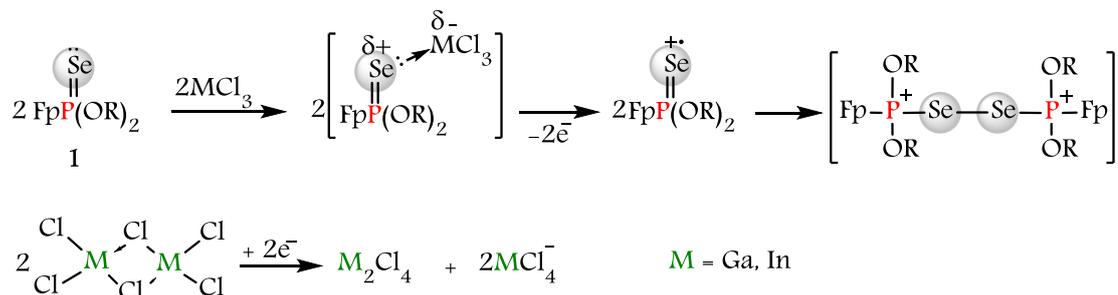
Рисунок 73. Температурная зависимость спектров ЯМР ^{31}P $\text{Ga}[\text{Se}_2\text{P}(\text{O}i\text{-Pr})_2]_3$, **152a** в CD_2Cl_2 .

Предположительно внутримолекулярный обмен, включающий одновременное образование связи Ga1–Se6 (Ga1–Se4) и расщепление связи Ga1–Se5 (Ga1–Se3), происходит настолько быстро при 293 К, что ядра фосфора не испытывают разницы между двумя соединенными атомами Se. Более медленный обмен при 183 К помогает отнести широкий резонанс при 64.5 ppm к двум подвесным диселенофосфатным фрагментам. Напротив, спектр ЯМР ^{77}Se при температуре окружающей среды показывает два дублета при $\delta = 252.4$ ($^1J_{\text{PSe}} = 616$ Гц) и $\delta = 311.4$ ($^1J_{\text{PSe}} = 584$ Гц), что прямо указывает на лабильность связей Ga–Se. В целом спектры ЯМР ^{31}P ясно демонстрируют, что в растворе для P-атомов «диселенофосфатных» лигандов однозначно наблюдаются два отдельных химических окружения, которые согласуются с РСА структурой. Отсутствие селена в соединении **153** подтверждается тем фактом, что в спектре ЯМР ^{31}P не наблюдалось никаких типичных сателлитных пиков, вокруг синглета при δ 105.5 м.д. Спектр ^1H -ЯМР показывает пики при 1.24 и 4.71 м.д. для групп $\text{OSn}(\text{CH}_3)_2$ и 5.03 м.д. для группы Sr .

Правдоподобный механизм одно-электронного окисления может быть рационализирован следующим образом: на первом этапе разумно предположить контакт кислоты Льюиса (GaCl_3 или InCl_3) с НЭП атома Se. Этот комплекс неустойчив из-за несогласованности Льюисовской пары и быстро протекает процесс диспропорционирования, за

которым следует окислительно-восстановительный процесс. Например, GaCl_3 , существующий как димер (смешанная соль $[\text{GaCl}_2]\text{GaCl}_4$),^[100, 1572-1574] легко принимает $2\bar{e}$, каждый от одного атома Se в **149**, давая стабильные анионы тетрахлоргаллата и селенофосфорильные катионные радикалы (схема 224). Следует отметить, что в течение реакции образуется белое твердое вещество, вероятно представляющее собой соль $\text{Ga}^I-[\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$.^[1575-1578] Недавно Бертран и его сотрудники показали, что борилен-бис [циклические(алкил)(амино)карбеновые] аддукты могут легко подвергаться одноэлектронному окислению с помощью GaCl_3 , давая стабильный катион радикал, стабилизированный GaCl_4^- .^[1579] Известно, что фосфинсульфиды могут восстанавливать некоторые «промежуточные» кислоты Льюиса, такие как ионы Cu(II) и Au(III) , до Cu(I) и Au(I) ,^[1580-1585] и в некоторой степени Fe(III) до Fe(II) ,^[1586] тогда как сами фосфинсульфиды легко теряют $1\bar{e}$, давая катион-радикал, за которым следует быстрое схлапывание. Этот механизм находится в хорошем согласии с данными, полученными для электрохимического и химического окисления таких видов ковалентной связи как C=S ,^[1587] P=S ,^[1568] P=Se ^[1555-1556] с образованием дикатионных соединений путем схлапывания радикалов.

Схема 224. Ориентировочный механизм реакции GaCl_3 и InCl_3 с **149**.



В то же время известно, что некоторые жестко-мягкие аддукты Льюиса (например, дитиофосфатные^[1532, 1588-1593] комплексы Cu^{2+} , Au^{3+} , Tl^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} и VO^{2+} или диселенофосфинат^[1594] Cu^{2+}) настолько неустойчивы, что они подвержены внутреннему redox процессу формируя комплексы Cu^+ , Au^+ , Tl^+ , Co^{2+} , Fe^{2+} и V^{3+} (мягкий-мягкий) и соответствующие полисульфиды $[(\text{RO})_2\text{P(S)}]_2\text{S}_n$ или $[\text{R}_2\text{P(S)}]_2\text{S}_n$ ($n = 1-3$). По-видимому, дихалкогенофосф(ин)аты, которые, по-видимому, не очень хорошо подходят для стабилизации комплексов металлов с высоким уровнем окисления (жесткие кислоты Льюиса), ведут себя как сильные восстановители из-за их высоких потенциалов восстановления. Поэтому соответствующая комбинация E^0 , параметр мягкости (в данном растворителе) и разность энергий на пограничных орбиталях реагентов диктует направление реакции: окисление или образование аддукта.

Чтобы исключить влияние следов кислорода в одноэлектронном процессе окисления, мы попытались провести прямое окисление **149** сухим воздухом (кислота Льюиса, CH_2Cl_2 , -30°C , в течение ночи). Однако спектр ЯМР ^{31}P раствора остался таким же, как и в случае проведения реакции в инертной атмосфере. По-видимому, кислород воздуха не влияет на результат окисления, хотя следовой кислород может инициировать повторное окисление оставшейся соли (M^{2+}) до стабильного трехвалентного состояния (M^{3+}), которое продолжает реакцию. В отсутствие кислоты Льюиса, между кислородом и **149** не происходит никаких реакций.

Так как GaCl_3 и InCl_3 обычно называются довольно сильными кислотами Льюиса,^[1527-1531] процессы окисления осложняются последующим процессом дисмутации, который протекает даже при низких температурах (-50°C), где молярное отношение Se_2/Se_3 практически не изменяется ($\sim 2 : 1$) во всех случаях. Интересно отметить, что Барнард и Вудбридж^[1595] предположили, что такой вид диселенидов может быть неустойчивым и диспропорционировать на моно- и триселенид через межмолекулярную перегруппировку. Однако этот механизм не подходит для объяснения наших результатов. Наши ЯМР исследования показывают, что в реакции наблюдаются только следы моноселенида (см. ниже).

Чтобы подтвердить, что РСА структуры **150b** имеет отношение к сигналу 173.6 м.д. (CDCl_3), мы попытались восстановить смесь селенидов **150** (молярное отношение 2 : 1) мягкими восстанавливающими агентами. Реакцию Ph_3P (избыток) со смесью селенидов, контролировали мониторингом ЯМР ^{31}P , в результате чего было показано последовательное восстановление обеих солей за 48 часов. Сигнал при 173.6 м.д. (Se_3) значительно уменьшается по отношению к сигналу при 172.3 м.д. (Se_2) и в конце концов их соотношение достигает $\sim 4:1$ (рис. 74c). Появляются новые сигналы такие как δ_{P} 36.4 м.д. ($\text{Ph}_3\text{P}=\text{Se}$), и δ_{P} 167.4 м.д. (исходный **149**) (схема 225). Через три дня спектр ^{31}P показывает два основных пика, соответствующих $\text{Ph}_3\text{P}=\text{Se}$ и **149** с двумя новыми маленькими дублетами. Возможно, что оба дублета относятся к одному промежуточному звену - дикатионному фрагменту $[\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2-\text{Se}-\text{PPh}_3]^{2+}$ (i), что подтверждается сходством их констант щепления $^2J_{\text{PP}}$ (160.9 м.д., 24.7 Гц и 31.6 м.д., 24.4 Гц, соответственно, рис. 74d). Этот дикатионный промежуточный продукт (i) скорее всего может принимать 1e^- от $\text{Ph}_3\text{P}=\text{Se}$, давая исходный **149** и следующий неизвестный вид (δ_{P} 30.7 м.д., J_{PP} 19.6 Гц), который может быть отнесен к некоторыми видами моноселенида трифенилфосфингаллата.

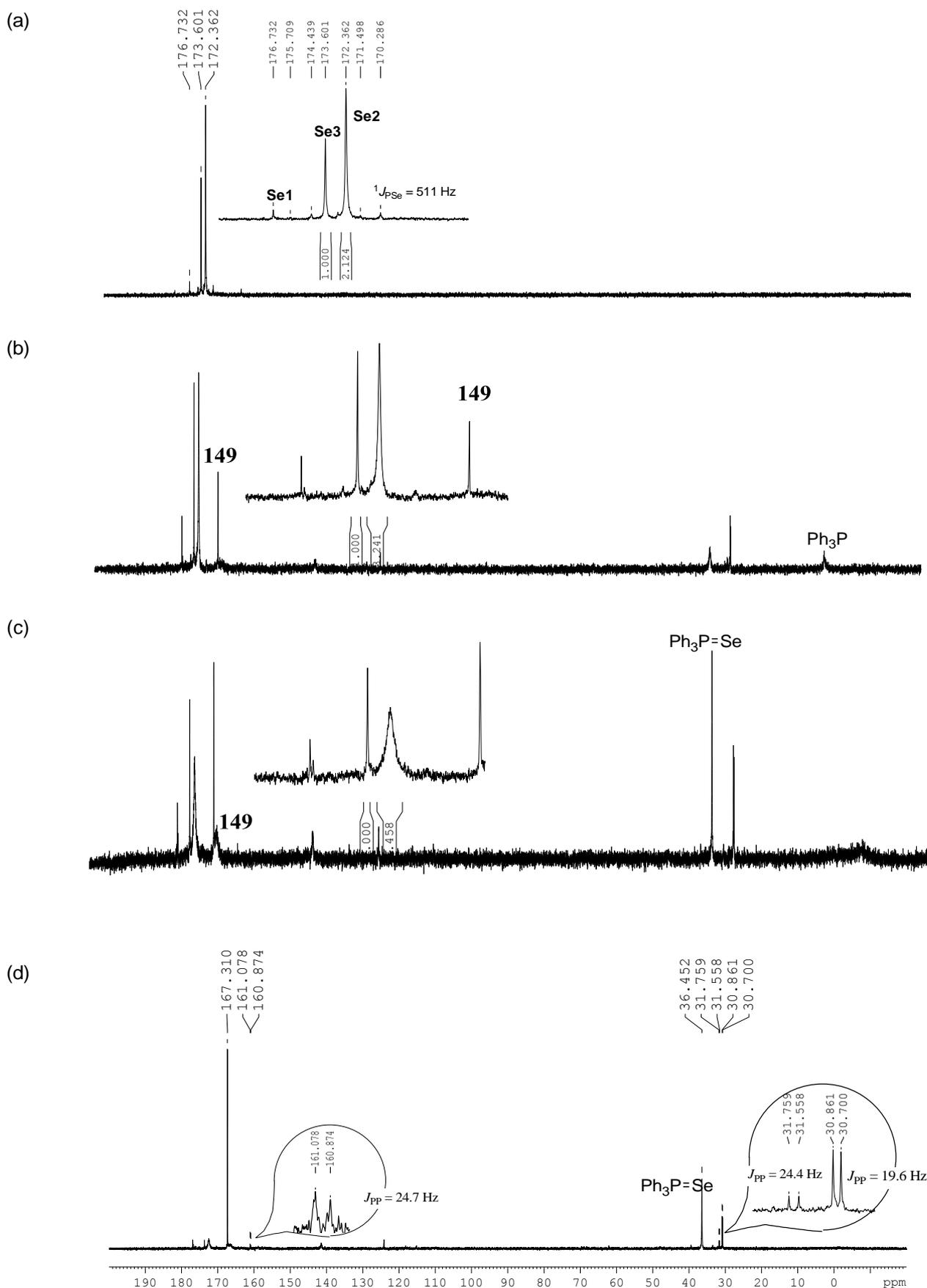
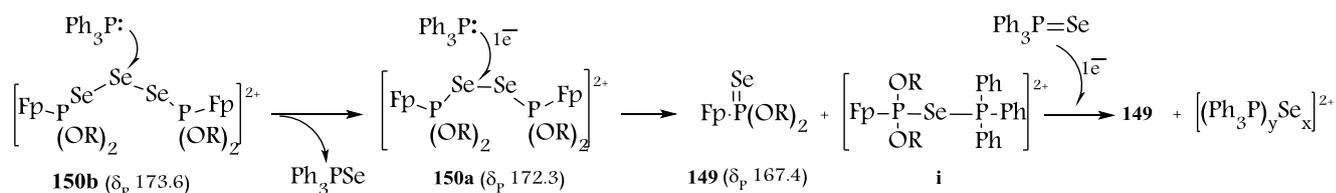


Рисунок 74. (а) ЯМР ^{31}P смеси **150a** (Se2) and **150b** (Se3) в CDCl_3 ; (б) ЯМР ^{31}P этой же смеси через 3 ч после добавления Ph_3P ; (с) ЯМР ^{31}P этой же смеси через 2 дня после добавления Ph_3P ; (д) ЯМР ^{31}P этой же смеси через 3 дня после добавления Ph_3P .

Схема 225. Предположительный механизм восстановления **150b** трифенилфосфином.

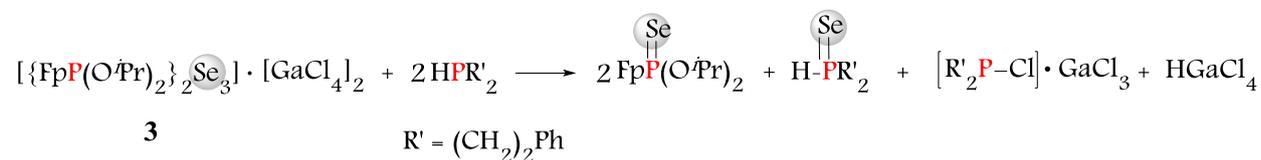


По-видимому, высвобожденный $[\text{GaCl}_4]^-$ реагирует с Ph_3P с образованием комплекса $[\text{GaCl}_3(\text{Ph}_3\text{P})]$, который не фиксируется в спектрах ЯМР ^{31}P при температуре окружающей среды ($\sim 30\text{--}35^\circ\text{C}$).^[1596] Эксперимент показывает, что сигнал при 173.6 м.д. может быть однозначно отнесен к триселениду **150b**, который должен быстро терять один атом Se, высвобождая диселенид **150a** (172.3 м.д.), который затем медленно восстанавливается до исходного фосфоноселеноата **149**.

Реакция смеси **150** со вторичным фосфином $\text{R}'_2\text{PH}^{54}$ мгновенно приводит к исходному **149** и $\text{R}'_2\text{P}(\text{Se})\text{H}$ ($\delta_p = 3.5$ м.д., $J_{\text{PSe}} 712$ Гц) (рисунк 75).

В то же время в спектре ЯМР ^{31}P появляется новый синглет ($\delta_p 53.8$ м.д.), который отнесен к хлорфосфиновому комплексу хлорида галлия, представленному в уравнении:

Схема 226.



Новый сигнал 53.8 м.д. находится в диапазоне известных химических сдвигов хлорфосфин-галлийхлоридных комплексов.^[1597] Эти исследования подтверждают, что исходная реакционная смесь состоит только из производных Se_2 и Se_3 , причем только одна форма преимущественно кристаллизуется.

Чтобы получить представление о вероятных взаимодействиях между смесями селенидов (**150**) с Ph_3P , мы провели реакции обмена селена между $\text{R}'_2\text{PH}$ и нейтральным **149**. Результаты, показанные ниже, показали, что вышеупомянутые реакции будут протекать через промежуточный моноселенид, такой как (**i**).

⁵⁴ Мы использовали бис(2-фенил)фосфин в качестве вторичного фосфина, который был получен по известному способу^[672]

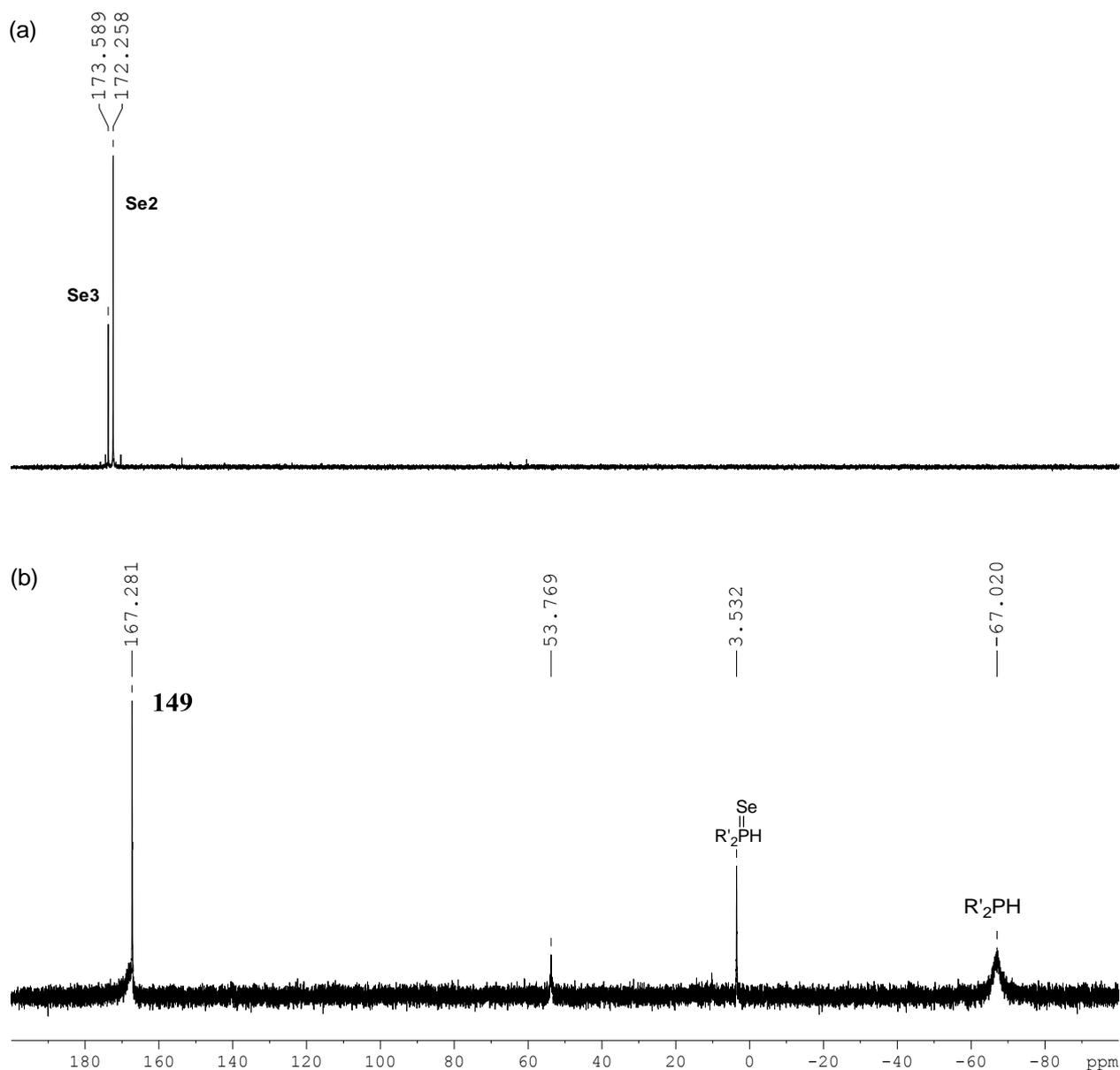


Рисунок 75. (а) Спектр ЯМР ^{31}P смеси **150a** (**Se2**) и **150b** (**Se3**) в CDCl_3 ; (б) Спектр ЯМР ^{31}P этой смеси через 1 мин после добавления $(\text{PhCH}_2\text{CH}_2)_2\text{PH}$.

Таким образом, вторичный фосфин медленно восстанавливает **149**, образуя ключевое промежуточное соединение $[\text{FpP}(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{-Se-PHR}'_2]$ (**ii**) на основе механизма,^[1598-1599] включающего переокисление через селенофильную атаку в линейном переходном состоянии. Спектр ^{31}P (^1H) ЯМР промежуточного соединения (**ii**) отображает два дублета (δ_{P} 42.8 и 187.9 м.д., рис. 76а), где их константы щепления $^2J_{\text{FP}}$ идентичны (82.4 Гц), типичные для таких систем.^[1600] Сигнал при 187.9 м.д. соответствует $\text{FpP}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ блоку, а пик при 42.8 м.д. соответствует фрагменту $\text{R}'_2\text{PH}$. Каждый из этих двух дублетов окружен набором селеновых сателлитов с неравными константами щепления $^1J_{\text{PSe}}$ (670 и 542 Гц соответственно), предположительно из-за разных длин связей связи P-Se (рисунок 76б). Обе константы связи меньше, чем для **149** (J_{PSe} 713 Гц) и вторичного фосфинселенида (J_{PSe} 712 Гц). Это указывает на

уменьшение порядка связей P-Se в **ii**, что соответствует порядку связи 1.5.^[1601] Присутствие протона на фрагменте R'₂P было подтверждено спектром ЯМР ³¹P с щеплением на ¹H, отображающим дублет дублетов с константой щепления ¹J_{PH} 366 Гц (рис. 76с). Увеличение последнего по отношению к исходному вторичному фосфину (¹J_{PH} 198 Гц) показало, что атом фосфора объединен с Se из **149**. Следует отметить, что в спектре ³¹P(¹H)-³¹P(¹H) COZY появляются два кросс пика между этими дублетами, подтверждающими, что эти два резонанса принадлежат одному соединению, которое имеет два разных атома фосфора (рис. 77). Между тем необходимо подчеркнуть, что Ph₃P практически не реагирует с **149** при температуре окружающей среды (~30–35°C).

В заключение, исследование, посвященное процессу одно-электронного окисления вторичного фосфит селенида **149** трихлоридами группы 13 (Ga, In) описанными здесь способствует пониманию реакционной способности фосфилселенонатов с сильными кислотами Льюиса. Они дали новые комплексы [(Cp(CO)₂FeP(OⁱPr)₂)₂Se_n][GaCl₄]₂ и [(Cp(CO)₂FeP(OⁱPr)₂)₂Se_n][InCl₄]₂, которые содержат либо Se₃, либо Se₂ между двумя группами CpP(OⁱPr)₂. Стоит упомянуть, что это редкие примеры 1- \bar{e} окисления селенофосфорильной части. Кроме того, как **150b**, так и **151a** являются первыми структурно охарактеризованными железо-селенофосфорильными дикатионными солями с цепочкой Fe-P-Se_n-P-Fe. Доказательства, подтверждающие отнесение Se₂ и Se₃ в спектрах ЯМР ³¹P, были получены путем последовательной деселенизации с помощью Ph₃P медленно формируя диселенид, а затем исходный **149**. В противоположность этим реакциям, реакции GaCl₃ с диселенофосфат анионами дает аддукты Льюиса [((ⁱPrO)₂PSe₂)₃Ga] в виде бесцветных кристаллов с высоким выходом (85%). Формирование [(ⁱPrO)₂PSe₂]₃Ga можно легко понять на основе малой энергетической щели между ВЗМО диселенофосфата и НСМО GaCl₃. С другой стороны, сильные окислители, такие как оксон® в реакции с CpP(Se)(OⁱPr)₂, дают комплексы железа вторичных фосфитов. Эти результаты вносят вклад как фундаментальную, так и в синтетическую химию селенофосфорных соединений. Поскольку связь Se-Se является лабильной и ее можно легко разорвать, в настоящее время ведутся исследования по применению этих P-Se железо-содержащих диселенидов, в качестве синтетических прекурсоров.

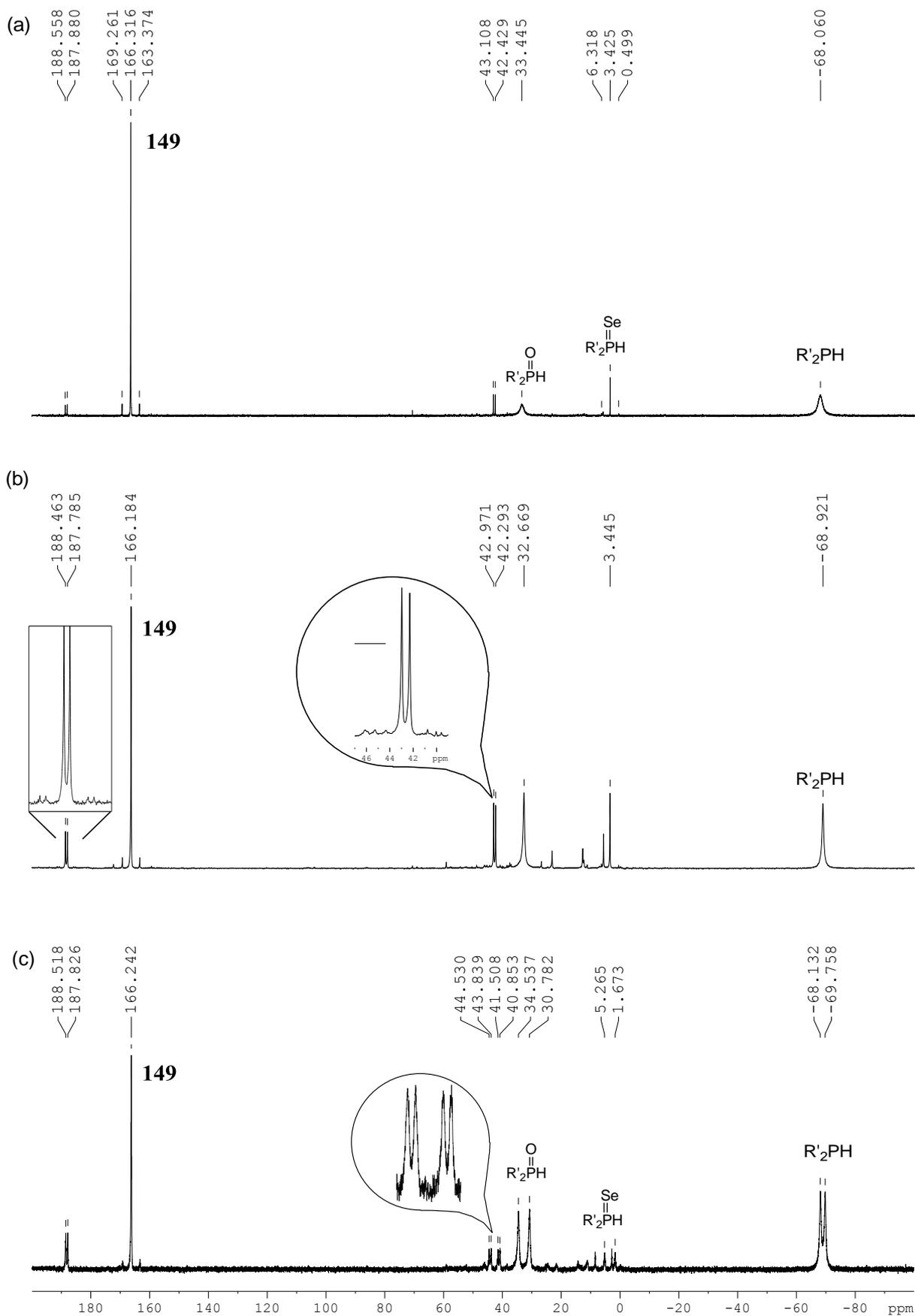


Рисунок 76. (а) Спектр ЯМР $^{31}\text{P}(^1\text{H})$ **149** в CDCl_3 через 2 дня после добавления $(\text{PhCH}_2\text{CH}_2)_2\text{PH}$ (мольное соотношение $\sim 1:3$); (б) ЯМР $^{31}\text{P}(^1\text{H})$ этой же смеси через 4 дня после добавления $(\text{PhCH}_2\text{CH}_2)_2\text{PH}$; (с) ^1H -щепленный ЯМР ^{31}P спектр этой смеси.

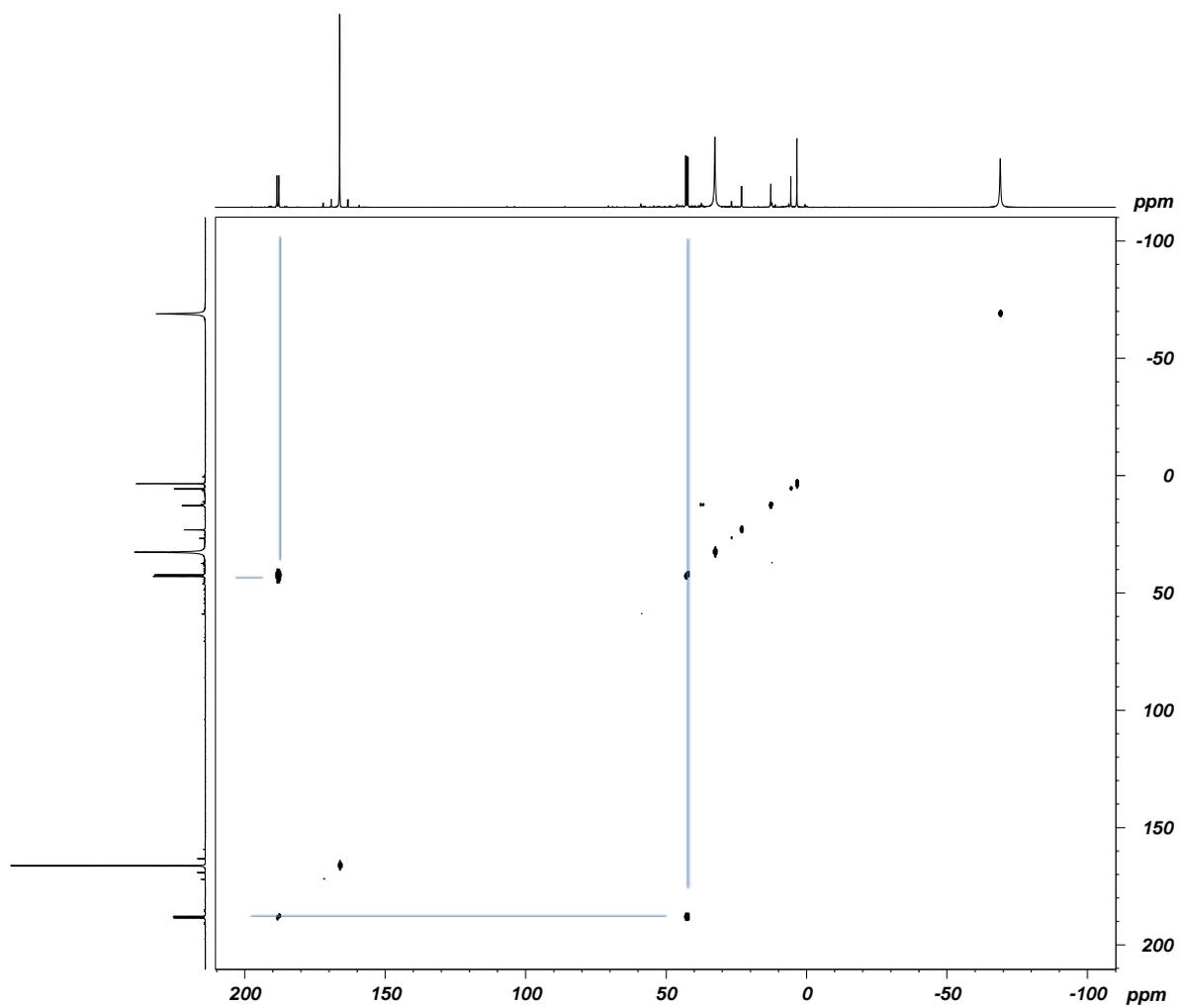


Рисунок 77. Спектр ^{31}P - ^{31}P cosy реакционной смеси $\text{FpP}(\text{Se})(\text{O}^i\text{Pr})_2$ и $(\text{PhCH}_2\text{CH}_2)_2\text{PH}$.

ГЛАВА 4. ПРИМЕНЕНИЕ ФОС И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СИНТЕЗИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

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

В Институте химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук проведены систематические исследования по созданию новых эффективных флотореагентов и экстрагентов металлов. Были изучены в качестве реагентов-интенсификаторов в процессе флотации сульфидных медно-никелевых руд третичные фосфиноксиды,^[1602-1605] синтезированные нами на основе элементарного фосфора и органилгалогенидов.^[213, 1606]

Оказалось, что использование трис(пропенил)фосфиноксида 7 (смесь структурных и пространственных изомеров, получаемая из красного фосфора и аллилбромид в водно-щелочной среде) в качестве собирателя вместо бутилового аэрофлота в цикле медной флотации руды "Октябрьского" месторождения Норильского промышленного района позволяет увеличить извлечение меди в концентрат на 1.82% и снизить потери никеля с хвостами на 6.55%.^[1602] При этом отношение меди к никелю (медное отношение) в медном концентрате по сравнению с базовым опытом возросло с 12.76 до 16.03, что указывает на повышение селективности процесса медной флотации.

В то же время флотация с использованием смеси бутилового аэрофлота и трис(пропенил)фосфиноксида в соотношении 1:1 позволяет получить медный концентрат с более высоким извлечением меди, но при этом незначительно снижается селективность процесса.

Таким образом, исследованный реагент, представляющий собой смесь изомеров трис(пропенил)фосфиноксида, следует считать эффективным собирателем для флотационного обогащения халькопирит-кубанитовых руд как в сочетании с бутиловым аэрофлотом, так и самостоятельно.

4.2. Третичные фосфиноксиды – экстрагенты благородных металлов

Актуальной задачей аналитической химии остается создание и внедрение в практику новых высокоэффективных экстрагентов для селективного отделения и концентрирования благородных металлов, в том числе, находящихся в реальных геологических матрицах.

Особое внимание в последнее время уделяется новым фосфорорганическим экстрагентам в связи с их высокой избирательностью и устойчивостью получаемых в процессе экстракции комплексных соединений.

С целью дизайна новых эффективных реагентов для аналитической химии в Институте геохимии Сибирского отделения Российской академии наук проведены исследования экстракционных свойств трис(2-фенилэтил)фосфиноксида. Оказалось, что он является перспективным экстрагентом и может быть использован для концентрирования и отделения Ag, Au, Pd, Pt и Th.

Трис(2-фенилэтил)фосфиноксид активно извлекает серебро и золото из горных пород, являясь в этом отношении более эффективным экстрагентом, чем широко используемые сульфиды нефти и может быть рекомендован для внедрения в практику аналитической химии для селективного отделения и концентрирования благородных металлов, в том числе, находящихся в реальных геологических матрицах.

Оказалось, что смесь трис(2-фенилэтил)фосфинсульфида и трис(2-фенилэтил)фосфиноксида (1:1) также как трис(2-фенилэтил)фосфинсульфид количественно извлекает Pd и эффективно извлекает Pt. Рутений и родий этой смесью практически не извлекаются, однако в случае с рутением возможно использование для экстракции трис(2-фенилэтил)фосфинсульфида.

4.3. ФОС как антипирены для полимерных материалов

В мировой практике давно принято использовать производимые промышленностью галогенонасыщенные (содержащие) огнегасящие агенты (ГОА), это и хлор и фтор-содержащие. Так самым распространенным огнегасящим веществом типа испаряющейся жидкости в Великобритании является CBrClF₂ (R12B1) Кот обычно обозначается символом BCF.^[207] Однако чаще всего в качестве ГОА используются бромсодержащие соединения.^[207] Броморганические соединения широко используются в качестве антипиренов.^[1607] Наиболее заметным представителем является тетрабромбисфенол-А (4,4'-(1-метилэтилиден)бис-(2,6-дибромфенол)). Он и тетрабромфталевый ангидрид являются предшественниками полимеров, в которых основная цепь имеет ковалентные углерод-бромные связи. Другие антипирены, такие как гексабромциклододекан и бромдифениловые эфиры, являются добавками и химически не связаны с материалом, который они защищают. Использование огнезащитных средств на основе органо-бромистых соединений растет, но также вызывает споры, поскольку они являются стойкими загрязнителями.

Применение полимерных материалов позволяет повысить степень индустриальности строительства, значительно уменьшить массу зданий и сооружений, улучшить качество работ и отделки, сократить объемы перевозок и трудозатраты на монтаже, что в целом дает значительный экономический и технический эффект. Использование полимерных материалов в

строительных конструкциях позволяет также придать сооружениям новые современные формы, значительно улучшить их внешний вид. В то же время практически все полимерные материалы обладают одним существенным недостатком – повышенной пожарной опасностью. Ежегодное увеличение во всех странах мира числа пожаров, материального ущерба от них связывают с ростом потребления полимерных материалов в строительстве зданий и сооружений, обстановке квартир, одежде, интерьерах автомобилей и т.д.

Природа полимерных материалов такова, что их невозможно сделать полностью пожаровзрывобезопасными. Единственное, что можно предпринять – снизить их способность к возгоранию и поддержанию горения. Снижение пожарной опасности полимерных материалов остается актуальной задачей, над решением которой работают во всем мире. К современным средствам снижения горючести полимерных материалов, относятся введение наполнителей, нанесение огнезащитных покрытий, использование галоидсодержащих пластификаторов. Но эти способы, как правило, ухудшают механические свойства, термостабильность и внешний вид.

Кроме того, снижение горючести полимерных материалов на основе базовых полимеров, в том числе и ПВХ, достигается в результате химической или физической модификации. Обычно это введение добавок, ограничивающих горение, таких как минеральные наполнители, малогорючие пластификаторы и антипирены (замедлители горения). В настоящее время основным приемом эффективного замедления процессов горения является применение антипиренов. Наиболее эффективными являются замедлители горения, содержащие фосфор.^[1608-1609]

Объектами исследования являлись поливинилхлоридные пластизолы, которые отличаются от других ПВХ-материалов максимальным содержанием пластификатора и являются наиболее горючими материалами. В качестве замедлителей горения были исследованы третичные фосфиноксиды **7**, **9**, **12**, **16** и полимерные ФОС **96b,c** и **XX** синтезированные из элементного фосфора, ораганилгалогенидов и винильных соединений. В состав композиций вводились фосфорсодержащие соединения в количестве от 0.1 до 2.0 масс.ч., пластификатор диоктилфталат (ДОФ) – 65 масс.ч. на 100 масс.ч. смоля ПВХ. Для сравнения были использованы образцы без добавок фосфиноксидов в составе: ПВХ – 100 масс.ч., ДОФ –65 масс.ч., стабилизатор стеарат бария и кадмия –2 масс.ч.

Установлено, что введение в состав композиций фосфиноксидов **7**, **9**, **12**, **16**, **98b,c** приводит к изменению динамики воспламенения.

Температуры воспламенения и самовоспламенения образцов, содержащих эти фосфиноксиды, становятся выше, чем у ПВХ-пластизолой без добавок.

При определении времени задержки воспламенения выявлено, что введение даже малых количеств третичные фосфиноксиды, приводит к значительному увеличению этого параметра по сравнению с пластизолями без добавок (18 сек.).

Снижение воспламеняемости пластизолой, содержащих добавки - третичные фосфиноксиды, обусловлено тем, что вводимые добавки способствуют снижению испаряемости ДОФ, и следовательно, снижению концентрации горючих компонентов в газовой фазе, а также приводит к снижению температуры пламени, что свидетельствует о замедлении реакции окисления, протекающей в зоне пламени и приводит к снижению коэффициента дымообразования.

Таким образом, исследования, проведенные в Восточно-Сибирском институте МВД России, показали, что полученные композиционные составы ПВХ-пластизолой с добавками доступных и дешевых третичных фосфиноксидов (**7**, **9**, **12**, **16**), обладают пониженной горючестью, воспламеняемостью, дымообразующей способностью.

4.4. Трис(1-нафтилметил)- и трис(2-нафтилэтил)фосфиноксиды – новые фосфорорганические сцинтилляторы

Добавки к жидким органическим сцинтилляторам стабильных или радиоактивных изотопов различных элементов позволяют значительно изменять чувствительность сцинтилляторов к определенному виду излучения. В том случае, если добавка представляет собой неорганическое соединение (соли редкоземельных, трансурановых и других элементов) возникает проблема получения устойчивых однородных композиций типа органический растворитель – органический сцинтиллятор – неорганическая добавка. Поэтому актуальна проблема дизайна молекул, объединяющих в себе свойства органических сцинтилляторов и специфически сольватирующих (комплексующих) неорганические соединения реагентов.

Известно применение нафталина и его алкильных производных в качестве материала для твердых и жидких сцинтилляторов. Также известны свойства триорганилфосфиноксидов давать хорошо растворимые в органических растворителях комплексы с указанными неорганическими соединениями. С учетом этого актуальной задачей является создание веществ, имеющих в своей молекуле как нафталиновое ядро, так и фосфиноксидную группировку.

Исследование люминесценции синтезированных нами фосфиноксидов **16** и **67** показало, что при возбуждении в области длинноволновой полосы поглощения ($\nu = 33000-23800 \text{ см}^{-1}$)

нафталинового цикла эти фосфиноксиды характеризуются заметной флуоресценцией в диапазоне $\nu = 33000-23800 \text{ см}^{-1}$. 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 **16** и **67** соответствует полосе флуоресценции нафталина.

Комбинирование в структуре молекул трис(1-нафтилметил)фосфиноксида и трис(2-нафтилэтил)фосфиноксида 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 [174]. Таким образом, разработанные нами эффективные и удобные методы синтеза третичных фосфиноксидов с люминесцирующими заместителями и фосфиноксидной группировкой открывают реальные перспективы для дальнейшего комплексного изучения и практического использования этих соединений. Очевидна возможность направленного дизайна фосфиноксидных люминофоров на базе галогенметильных и винильных производных других высококонденсированных ароматических и гетероароматических соединений (антрацен, тетрацен, карбазол и т. п.). Таким образом, показана реальная перспектива получения на основе фосфиноксидов **16** и **67** новых комплексов – потенциальных сцинтилляторов с заданными характеристиками.

ГЛАВА 5. Экспериментальные подробности

Общие сведения

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{77}Se , ^{15}N и ^{19}F (МГц и получены на спектрометре Bruker DPX-400 и Bruker AV-400 (400.13, 100.161, 161.98, 76.31, 40.55 и 376.50 МГц, соответственно, если не указано иное) для растворов в CDCl_3 , DMCO_d_6 , MeOH_d_4 , ацетон_ d_6 , D_2O . Внутренний стандарт – ГМДС, внешний стандарт - 85%-ная H_3PO_4 (ЯМР ^{31}P), PhSe-SePh или Me_2Se ($\delta = 463$ м.д., ЯМР ^{77}Se), MeNO_2 (ЯМР ^{15}N), CFCl_3 (ЯМР ^{19}F). Химические сдвиги (δ) и константы взаимодействия (J) указаны в м.д. и Гц, соответственно. Данные ESI-MS регистрировались с помощью масс-спектрометра с орбитальной ловушкой. Некоторые спектры ЯМР ^{31}P были получены на спектрометры Jeol FX-90Q (90 МГц) и Bruker Avance DPX300. Для отнесения сигналов в спектрах ЯМР использовались двумерные гомо- и гетероядерные методы HSQC, HMBC, NOESY.

ИК спектры записаны на приборах Specord IR-75, Bruker Vertex 70 или Bruker IFS 25 в таблетках с KBr, в вазелиновом масле или в микрослое (призмы NaCl, LiF, CsF).

В разные периоды работы некоторые значения ЭА (C, H, N, S) определялись на приборе FLASH EA 1112 CHNS или РСЭДМА, а некоторые в ручную методом сжигания. Значение фосфора и селена в ЭА определяли только методом сжигания.

Масс-спектры электронной ионизации (70 эВ) получены на приборе GCMS-QP5050A Shimadzu или Agilent. Масс-спектры MALDI были получены в режиме рефлектрона, спектры MS/MS были получены в режиме лифта на приборе Bruker ultrafleXtreme TOF/TOF, азотном лазере, работающем на длине волны 337 нм.

Спектры ЭПР регистрировали на импульсном радиоспектрометре ELEXSYS E-580 Bruker (“Bruker Corp.”) в кварцевых ампулах диаметром 4 мм. УФ/видимые спектры измерены на спектрометрах Specord UV Vis и Perkin-Elmer Lambda 35 при комнатной температуре.

Температуры плавления измерены на приборах Stuart (в запаянных капиллярах) и Kofler.

Циклические вольтамперограммы регистрировали с помощью электрохимического анализатора CH Instruments 611C с использованием стеклоуглеродного рабочего электрода, проволочного вспомогательного электрода из Pt и электрода сравнения Ag/AgNO₃ (0.33В 10 мВ относительно SCE) и стандартизировали окислительно-восстановительной парой феррициний/ферроцен. $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{ClO}_4]$ (0.2 м) использовали в качестве фонового электролита, а для образцов использовали $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (2: 1, об./об.) или ТГФ.

Рентгеноструктурные исследования проведены на дифрактометре Bruker SMART APEX2 II CCD и Bruker Карра Apex II CCD. Построение молекулярной структуры проводили с использованием программных пакетов SHELXS-97^[1610] и SHELXL-97.^[1611]

Микроволновые синтезы с фуллереном C₆₀ проводили в реакторе MW, стеклянных флаконах с толстыми стенками (10 мл), снабженных магнитной мешалкой и запечатанных тефлоновыми перегородками. Облучение проводилось в мономодовом СВЧ-резонаторе Anton Paar «Mopowave 300» (частота магнетрона 2455 МГц, мощность до 850 Вт). Температура контролировалась внутренним ИК-датчиком.

Микроволновые синтезы с алкенами проводили в 0.5-1 л одnogорлых колбах, снабженных эффективным обратным холодильником с использованием бытовых модифицированных печей LG MS-192A (max мощность 600 Вт) и Samsung M181DNR (max мощность 850 Вт).

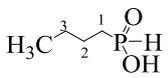
Работы до 2006 г были сделаны на советском фосфоре (ГОСТ 8655-75), получаемом путем процесса термической полимеризации белого фосфора. В работах после 2006 г был использован коммерческий красный фосфор (KSAN “SIA”, Китай). Первичные фосфины *n*-OctPH₂ и PhCH₂CH₂PH₂ получали из октилбромида и стирола по известным методикам.^[914, 1612] Фосфинированием *n*-BuBr триадой P_{red}/Li/*t*-BuOH в жидком аммиаке получен вторичный дибутилфосфин.^[1613] Бис(2-фенилэтил)фосфин, бис(2-фенилпропил)фосфин и бис(2-фурилэтил)фосфин получали фосфинированием стирола и α-метилстирола фосфином, генерируемым в виде фосфино-водородной смеси из красного фосфора и гидроксида калия в водно-толуольной среде.^[720, 1614] Бис(2-пиридилэтил)- и бис(4-пиридилэтил)фосфины получали фосфинированием 2-винил- и 4-винил- и 2-метил-5-винилпиридинов, соответственно по аналогичной методике.^[1615-1617] Винилалкилсульфиды и винилалкилселениды были получены из ацетилена и алкилхалькогенидов по методике.^[1618] Дивинилсульфид был синтезирован в соответствии с литературными данными.^[1619] *N*-Винилпирролы были получены по известной методике.^[1620] Фуллерен (99.5%) приобретен в ООО “ИВТ”, Россия. Дифенилфосфин, 2-винилнафталин, 2-винилпиридин, 4-винилпиридин, 3,4-диметоксиаллилбензол (метилэвгенол), 1-бромнафталин, 1-хлорнафталин, ^tBuOK, NMP, – коммерческие продукты (Aldrich, Alfa Aesar, Fluka, Merck, Acros). 2-Метоксиаллилбензол,^[1621] 2,3-диметоксиаллилбензол,^[1622] 2-метокси-3-метилаллилбензол^[1623] и 2-аллил-4-метиланизол^[1624] синтезировали по соответствующим методикам. Все эксперименты выполняли в инертной атмосфере (Ar, N₂). По известной методике получали 1-фторнафталин (по реакции Шимана^[1625]). 2-Фторнафталин получали из 2-нафтиламина,^[1625] который в свою очередь получали из 2-нафтола через реакцию Бухерера.^[1626-1627]

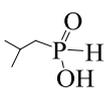
5.1. Синтез *H*-фосфиновых кислот

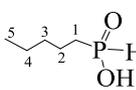
5.1.1. Общая процедура синтеза алкил-*H*-фосфиновых кислот из алкилбромидов и красного фосфора в системе водн. КОН/Толуол/ТЭБАХ (Таблица 2)

К смеси красного фосфора (3.10 г, 100 мг-атом), толуола (50 мл) и ТЭБАХ (VnEt_3NCl , 0.40 г) добавляли раствор $\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (20.02 г, 308 ммоль) в воде (13 мл). Полученную реакционную смесь нагревали до 60-62°C (аргон) и добавляли по каплям раствор алкилбромида **1** (30 ммоль) в толуоле (10 мл) в течение 40 мин. Затем смесь перемешивали при 60-62°C в течение 5 ч, охлаждали до комнатной температуры и разбавляли водой (80 мл). Водный и органический (толуольный) слои разделяли. Водный слой экстрагировали хлороформом (3×30 мл) с получением экстракта А. Оставшийся водный слой подкисляли 15% водной HCl до pH 4-5, экстрагировали хлороформом (3×30 мл) с получением экстракта Б, который сушили с помощью CaCl_2 , хлороформ отгоняли и остаток сушили в вакууме (40°C, 1 торр), получая алкил-*H*-фосфиновые кислоты **2**.

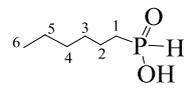
Хлороформный экстракт А и толуольный слой объединяли, органические растворители и непрореагировавшие алкилбромиды удаляли в вакууме. Остаток (данные приведены для реакции с гексилбромидом **1e**, возвращено 0.40 г) содержал 1.15 г смеси *n*- $\text{Hex}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ (32 м.д.) и *n*- $\text{Hex}_3\text{P}=\text{O}$ (45 м.д.) в соотношении 2 : 1 (данные ЯМР ^{31}P). Конверсии алкилбромидов **1a-g** составляют 92, 99, 64, 98, 67, 70, 51% соответственно (конверсии **1b,c,d,e** были определены с помощью ЯМР ^1H с использованием CH_2Cl_2 в качестве внутреннего стандарта; в случаях **1a** и **1g**, они были отогнаны из растворов хлороформ-толуол). Следы фосфиновых кислот можно осадить в Et_2O , поскольку алкил-*H*-фосфиновые кислоты довольно хорошо растворимы в эфире, тогда как фосфиновые кислоты плохо растворимы.

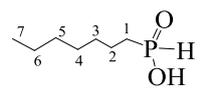

n-Бутил-*H*-фосфиновая кислота (**2a**): светло-желтое масло. ^1H ЯМР (CDCl_3): 0.90 (т, 3H, Me, $^3J_{\text{HH}}$ 7.2 Гц), 1.39-1.44 (м, 2H, CH_2Me), 1.53-1.60 (м, 2H, CH_2Et), 1.71-1.77 (м, 2H, CH_2P), 7.04 (д, 1H, PH, $^1J_{\text{PH}}$ 540.5 Гц), 12.08 (с, 1H, OH); ЯМР ^{13}C (CDCl_3): = 13.21 (CH_3), 22.44 (д, $^3J_{\text{PC}}$ = 2.8 Гц, C-3), 23.15 (д, $^2J_{\text{PC}}$ = 16.2 Гц, C-2), 28.59 (д, $^1J_{\text{PC}}$ = 93.7 Гц, C-1). ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 37.52 (д, $^1J_{\text{PH}}$ 540.5 Гц); Лит. $^{[19]}$ δ_{P} : 37.9 ($^1J_{\text{PH}}$ 539 Гц). ИК (пленка): 2959, 2934, 2871 (оч.с. νCH), 2656 (сл. $\nu\text{PO-H}$), 2361 (комб. POH), 2171 (сл. νOH), 1716, 1678, 1658 (O=P-OH), 1463 (с., δCH_2 , CH_3^{as}), 1404 (сл., δCH_2), 1382 (сл., $\delta\text{CH}_3^{\text{sym}}$), 1310, 1275, 1227, 1171 (оч.с. $\nu\text{P=O}$), 1096, 1067 ($\nu\text{P-OH}$), 983 (оч.с. δ OH), 886, 787, 714, 517, 430. Найдено (%): С, 39.69; Н, 8.95; Р, 24.88. Вычислено для $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_2\text{P}$ (%): С, 39.57; Н, 8.80; Р, 24.67.

 *Изо-бутил-Н-фосфиновая кислота (2b)*: чистота 90%, светло-желтое масло. ^1H ЯМР (CDCl_3) δ : 1.00 (д, 6H, Me, $^3J_{\text{HH}}$ 6.6 Гц), 1.81 (м, 1H, CH), 2.10 (м, 2H, PCH_2), 7.22 (м, 1H, PH, $^1J_{\text{PH}}$ 552 Гц), 11.28 (с, 1H, OH); Лит.^[1628] (^1H , J_{PH} 536 Гц, $\text{DMSO-}d_6$); ^{31}P ЯМР (CDCl_3) δ : 32.7 (д, $^1J_{\text{PH}}$ 553 Гц) Лит.^[1629] δ_{P} : 36.86 (CDCl_3 , $^1J_{\text{PH}}$ 546 Гц). ИК (KBr): 1220 (P=O), 2418 (PH).

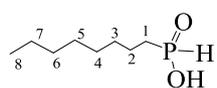
 *н-Амил-Н-фосфиновая кислота (2c)*: светло-желтое масло. ЯМР ^1H (CDCl_3): 0.88 (т, 3 H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.1 Гц, CH_3), 1.32-1.34 (м, 4 H, CH_2 -3,4), 1.58 (м, 2 H, CH_2 -2), 1.71-1.72 (м, 2 H, CH_2 -1), 7.08 (д, 1 H, $^1J_{\text{PH}}$ = 542.2 Гц, PH), 11.88 (уш.с., 1 H, OH). ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 13.69 (CH_3), 20.28 (д, $^2J_{\text{PC}}$ = 2.8 Гц, C-2), 22.09 (C-4), 29.143 (д, $^1J_{\text{PC}}$ = 93.9 Гц, C-1), 32.45 (д, $^3J_{\text{PC}}$ = 15.9 Гц, C-3); ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 38.22 (д, $^1J_{\text{PH}}$ = 542.2 Гц); Лит.^[1628] (D_2O) δ_{P} : 35.8 ($^1J_{\text{PH}}$ 546 Гц). ИК (пленка): 2956, 2929, 2867, 2675 (ш.сл. $\nu\text{PO-H}$), 2364 (сл., νPH), 1717 и 1678 и 1651 (с.уш., $\nu\text{O=P-OH}$), 1463 (с., δCH_2 , CH_3^{as}), 1404 (сл., δCH_2), 1381 (сл., $\delta\text{CH}_3^{\text{sym}}$), 1218 (ср.пл., δOH), 1168 (оч.с., $\nu\text{P=O}$), 1106 (с.пл. δOH), 1070 (ср.пл., $\delta\text{PO}_2^{\text{as}}$), 993 (оч.с., $\nu\text{P-O}$), 816 (сл., $\nu\text{P-C}$), 777, 712, 528. Найдено (%): C, 44.3; H, 9.5; P, 22.46. Вычислено для $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_2\text{P}$ (%): C, 44.12; H, 9.63; P, 22.75.

Изо-амил-Н-фосфиновая кислота (2d): чистота 90%, светло-желтое масло. ^{31}P ЯМР (CDCl_3) δ : 33.5 (д, $^1J_{\text{PH}}$ 549 Гц). (Лит.^[1630] (CD_3OD) δ_{P} 36,32 d, J = 536.2 Гц)

 *н-Гексил-Н-фосфиновая кислота (2e)*: светло-желтое масло. ЯМР ^1H (CDCl_3): 0.87 t (3 H, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.9 Гц, CH_3), 1.28-1.29 m (4 H, CH_2 -4,5), 1.37-1.40 m (2 H, CH_2 -3), 1.55-1.59 m (2 H, CH_2 -2), 1.70-1.76 m (2 H, CH_2 -1), 7.06 d (1 H, $^1J_{\text{PH}}$ = 541.0 Гц, PH), 11.19 уш.с. (1 H, OH). ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 13.87 (CH_3), 20.50 (C-2), 22.25 (C-5), 28.99 d ($^1J_{\text{PC}}$ = 93.7 Гц, C-1), 29.95 d ($^3J_{\text{PC}}$ = 15.9 Гц, C-3), 31.18 (C-4). ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 37.85 d ($^1J_{\text{PH}}$ = 541.0 Гц). Лит.^[851] δ_{P} 39.07 ($^1J_{\text{PH}}$ 540 Гц). ИК (пленка): 2954 и 2928 (оч.с., $\nu\text{CH}_2, \text{CH}_3^{\text{as}}$), 2860 (оч.с., $\nu\text{CH}_3^{\text{sym}}$), 2663 (ш. νOH^{as}), 2357 (ср., νPH), 2167 (ш., комб. POH), 1717 и 1657 (с.уш., $\nu\text{O=P-OH}$), 1463 (с., δCH_2 , CH_3^{as}), 1404 (сл., δCH_2), 1380 (сл., $\delta\text{CH}_3^{\text{sym}}$), 1291 и 1241 и 1208 (сл.пл., δOH , ωCH_2), 1176 (оч.с., $\nu\text{P=O}$), 1113 (с.пл. $\nu\text{P=O}$), 1080 (ср.пл., $\delta\text{PO}_2^{\text{as}}$), 995 (оч.с., $\nu\text{P-O}$), 950 (ср.пл., $\delta\text{PO}_2^{\text{sym}}$), 910 (сл.пл., δPH), 856 (сл.пл.) и 789 (сл., $\nu\text{P-C}$), 712 (сл., δCH_2), 529 (δPO), 453 cm^{-1} . Найдено (%): C, 48.29; H, 9.80. Вычислено для $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_2\text{P}$ (%): C, 47.99; H, 10.07.

 *н-Гептил-Н-фосфиновая кислота (2f)*, светло-желтое масло. ЯМР ^1H (CDCl_3): 0.87 (т, 3H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.0 Гц, CH_3), 1.26-1.29 (м, 6H, CH_2 -4,5,6), 1.37-1.38 (м, 2H, CH_2 -3), 1.57-1.58 (м, 2H, CH_2 -2), 1.72-1.73 (м, 2H, CH_2 -1), 7.06 (д, 1H, $^1J_{\text{PH}}$ = 538.5 Гц, PH), 11.79 (уш.с., 1H, OH). ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 13.96 (CH_3), 20.66 (C-2), 22.51 (C-6), 28.66 (C-4), 29.29 d ($^1J_{\text{PC}}$ = 90.3 Гц, C-1), 30.44 d ($^1J_{\text{PC}}$ = 15.8 Гц, C-3), 31.48 (C-5). ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 37.85 d ($^1J_{\text{PH}}$ = 538.5 Гц). Лит.^[90] δ_{P} 33.8 д (540 Гц). ИК (пленка): 2952 и 2926 (оч.с., $\nu\text{CH}_2, \text{CH}_3^{\text{as}}$), 2857 (оч.с.,

$\nu\text{CH}_3^{\text{sym}}$), 2646 (ш. νOH^{as}), 2359 (ср., νPH), 2190 (ш., комб. POH), 1707 и 1657 (с.уш., $\nu\text{O}=\text{P}-\text{OH}$), 1463 (с., δCH_2 , CH_3^{as}), 1403 (сл., δCH_2), 1379 и 1350 (сл., $\delta\text{CH}_3^{\text{sym}}$), 1279 (сл.пл.) и 1231 (ср.пл., ωCH_2 , $\delta\text{PO}_2^{\text{as}}$), 1177 (оч.с., $\nu\text{P}=\text{O}$), 1116 (с.пл. δOH), 1086 (ср.пл., $\delta\text{PO}_2^{\text{as}}$), 980 (оч.с.ш., $\nu\text{P}-\text{O}$, $\delta\text{PO}_2^{\text{as}}$), 892 (сл., γOH), 781 (сл., $\nu\text{P}-\text{C}$), 713 (ср., δCH_2), 529 (сл., δPO), 452 cm^{-1} . Вычислено для $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{O}_2\text{P}$: С, 51.21; Н, 10.44. Найдено: С, 50.61; Н, 10.42.



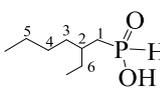
n-Октил-*H*-фосфиновая кислота (**2g**): светло-желтое масло. ЯМР ^1H (CDCl_3): 0.87 t (3 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц, CH_3), 1.26 m (8 H, CH_2 -4,5,6,7), 1.36-1.39 m (2 H, CH_2 -3), 1.54-1.61 m (2 H, CH_2 -2), 1.69-1.78 m (2 H, CH_2 -1), 7.06 d (1 H, $^1J_{\text{PH}} = 539.6$ Гц, PH), 12.18 уш.с. (1 H, OH); ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 13.94 (CH_3), 20.55 (C-2), 22.50 (C-7), 28.90; 28.98 (C-4,5), 29.02 d ($^1J_{\text{PC}} = 93.9$ Гц, C-1), 30.03 d ($^3J_{\text{PC}} = 15.9$ Гц, C-3), 31.66 (C-6). ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 38.70 d ($^1J_{\text{PH}} = 539.6$ Гц). Лит.^[119] δ : 37.6; Лит.^[85] δ : 39.45 ($^1J_{\text{PH}} 540$ Гц). ИК (пленка): 2949 и 2926 (оч.с., $\nu\text{CH}_2, \text{CH}_3^{\text{as}}$), 2856 (оч.с., $\nu\text{CH}_3^{\text{sym}}$), 2633 (ш. νOH^{as}), 2362 (ср., νPH), 2167 (ш., комб. POH), 1716 и 1679 и 1652 (с.уш., $\nu\text{O}=\text{P}-\text{OH}$), 1463 (с., δCH_2 , CH_3^{as}), 1403 (сл., δCH_2), 1379 (сл., $\delta\text{CH}_3^{\text{sym}}$), 1240 и 1222 (ср.пл., ωCH_2 , $\delta\text{PO}_2^{\text{as}}$), 1178 (оч.с., $\nu\text{P}=\text{O}$), 1114 (с.пл. δOH), 1077, 1037 (сл.пл.) и 981 (оч.с., $\nu\text{P}-\text{O}$), 913 (сл.пл., $\delta\text{PO}_2^{\text{sym}}$), 836 (сл.пл., δPH), 792 (сл. νPC), 717 (сл., δCH_2), 532 (сл., δPO). Найдено (%): С, 53.70; Н, 10.73. Вычислено для $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{O}_2\text{P}$ (%): С, 53.92; Н, 10.75.

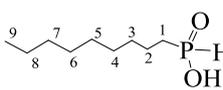
P.S.: Соответствующие вторичные и третичные фосфиноксиды **3** и **4** образуются с общими выходами ~15-36%

ЯМР ^1H и ^{31}P для соединений **3a,c,e,f,g** и **4a,c,e,g** соответствуют известным литературным данным.^[72, 113, 1631-1633] Например: *ди*(*n*-бутил)фосфиноксид, **3a**, $\delta_{\text{P}} = 36.09$ м.д. (Лит.^[1632] $\delta_{\text{P}} = 34.91$ м.д.); *три*(*n*-бутил)фосфиноксид, **4a**, $\delta_{\text{P}} = 41.8$ м.д. (Лит.^[113] $\delta_{\text{P}} = 42.0$ м.д.); *ди*(*n*-амил)фосфиноксид **3c**, $\delta_{\text{P}} = 35.60$ м.д. (Лит.^[1632] $\delta_{\text{P}} = 35.64$ м.д.); *три*(*n*-амил)фосфиноксид **4c**, $\delta_{\text{P}} = 51.2$ м.д.; *ди*(*n*-гексил)фосфиноксид **3e**, $\delta_{\text{P}} = 32.4$ м.д. (Лит. $\delta_{\text{P}} = 32.85$ м.д.^[1632], 36.14 м.д.^[1633]); *три*(*n*-гексил)фосфиноксид **4e**, $\delta_{\text{P}} = 44.1$ м.д. (Лит.^[1631] $\delta_{\text{P}} = 40$ м.д.); *ди*(*n*-гептил)фосфиноксид **3f**, $\delta_{\text{P}} = 35,7$ м.д.^[1633]; *ди*(*n*-октил)фосфиноксид **3g**, $\delta_{\text{P}} = 35.0$ м.д. (Лит. $\delta_{\text{P}} = 35.2$ м.д.^[72], 35.03 м.д.^[1633]); *три*(*n*-октил)фосфиноксид **4g**, $\delta_{\text{P}} = 48.91$ м.д. (Лит.^[72] $\delta_{\text{P}} = 49.50$ м.д.).

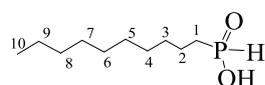
5.1.2. Синтез алкил-*H*-фосфиновых кислот из алкилбромидов в системе $P_{red}/aq.KOH/PhMe/ПЭГ_{1000}$. (Общая процедура)

К хорошо перемешиваемой смеси (750-800 об/мин) красного фосфора (3.10 г, 0.1 г-атом) и ПЭГ₁₀₀₀ (2.5 мол.%) в толуоле (50 мл) добавляли одной порцией раствор KOH·0.5H₂O (20.02 г, 308 ммоль) в воде (13 мл) при комнатной температуре. Реакционную смесь продували аргоном и нагревали (85°C). Затем по каплям добавляли раствор алкилбромида **1** (30 ммоль) в толуоле (10 мл) при 85-90°C в течение 2 часов. Полученную реакцию смесь дополнительно перемешивали в течение 4 ч при 85-90°C, охлаждали до комнатной температуры и разбавляли дистиллированной водой (60 мл). Реакционную смесь фильтровали для удаления следов непрореагировавшего красного фосфора, и водный и толуольный слои тщательно разделяли (для гашения избытка пены использовали несколько капель EtOH). Водно-щелочной слой промывали CHCl₃ (3×20 мл) от ПЭГ и подкисляли HCl (30-36%, ~20-30 мл) до pH = 3-4. *H*-Фосфиновые кислоты **2** экстрагировали Et₂O (3×25 мл), органический экстракт сушили над безводным Na₂SO₄ растворитель удаляли при пониженном давлении, а чистую кислоту сушили в виде желтых масел в вакууме. P.S.: Для фосфиновых кислот (от C₁₄ до C₁₈) во время промывки водно-щелочного слоя возможен переход фосфината калия в хлороформную фазу.

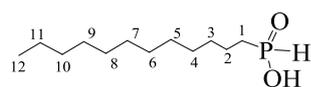
 (2-Этилгексил)фосфиновая кислота (**2h**), светло-желтое масло. ЯМР ¹H (CDCl₃): 0.93 m (6 H, CH₃), 1.27-1.49 m (8 H, CH₂-1,4,5,6), 1.87 m (3 H, CH-2, CH₂-3), 7.30 d (1 H, ¹J_{PH} = 540.5 Гц, PH), 10.14 уш.с. (1 H, OH). ЯМР ¹³C (CDCl₃): 9.33 (CH₃-C-6), 12.84 (CH₃-C-5), 21.55 (C-5), 25.53 (C-6), 27.05 (C-4), 26.93 d (¹J_{PC} = 97.5 Гц, C-1), 31.86 d (C-2), 32.45 (C-3). ЯМР ³¹P (CDCl₃): 39.67 d (¹J_{PH} = 540.5 Гц). ИК (пленка): 2958 и 2927 (оч.с., νCH₂,CH₃^{as}), 2864 (оч.с., νCH₃^{sym}), 2728 (ш. νOH^{as}), 2370 (с., νPH), 1642 (с.уш., νO=P-OH), 1461 (с., δCH₂, CH₃^{as}), 1401 (сл., δCH₂), 1380 (сл., δCH₃^{sym}), 1238 (ср.пл., ωCH₂, δPO₂^{as}), 1181 (оч.с., νP=O), 1134 (с.пл. δOH), 1034 и 985 (оч.с., νP-O), 947 (ср.пл., δPO₂^{sym}), 851 (сл., δP-H), 804 и 767 (сл., νP-C), 731 (δCH₂), 510 (сл., δPO) см⁻¹. Вычислено C₈H₁₉O₂P (М.в. 178.209): С, 53.92; Н, 10.75; Р, 17.38. Найдено: С, 53.90; Н, 10.74; Р, 17.31.

 *n*-Нонилфосфиновая кислота (**2i**), б/ц масло. ЯМР ¹H (CDCl₃): 0.86 t (3 H, ³J_{HH} = 6.9 Гц, CH₃), 1.25 m (10 H, CH₂-4,5,6,7,8), 1.34-1.39 m (2 H, CH₂-3), 1.53-1.60 m (2 H, CH₂-2), 1.70-1.72 m (2 H, CH₂-1), 7.07 d (1 H, ¹J_{PH} = 540.0 Гц, PH), 9.86 уш.с. (1 H, OH). ЯМР ¹³C (CDCl₃): 13.93 (CH₃), 20.60 (C-2), 22.52 (C-8), 29.03; 29.12 и 29.22 (C-4,5,6), 29.15 d (¹J_{PC} = 93.5 Гц, C-1), 30.32 d (³J_{PC} = 15.7 Гц, C-3), 31.72 (C-7). ЯМР ³¹P (CDCl₃): 37.78 d (¹J_{PH} = 540.0 Гц). ИК (пленка): 2953 и 2924 (оч.с., νCH₂,CH₃^{as}), 2855 (оч.с., νCH₃^{sym}), 2663 и 2631 (ш. νOH^{as}), 2360 (ср., νPH), 2196 (ш., комб. POH), 1703 и 1658 (с.уш., νO=P-OH), 1463 (с., δCH₂, CH₃^{as}), 1403 (сл., δCH₂), 1377 (сл., δCH₃^{sym}), 1350, 1231 (ср.пл., ωCH₂, δPO₂^{as}), 1179 (оч.с., νP=O),

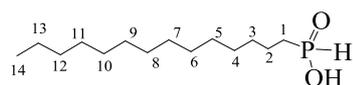
1118 (с.пл. δOH), 1090 (с.л.пл., $\delta\text{PO}_2^{\text{as}}$), 1044 (с.л.пл.) и 986 (оч.с., $\nu\text{P-O}$), 940 (ср.пл., $\delta\text{PO}_2^{\text{sym}}$), 867 (с.л.пл., δPH), 783 (с.л., $\nu\text{P-C}$), 717 (ср., δCH_2), 530 (с.л., δPO), 444 (δCCC) cm^{-1} . Вычислено $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_2\text{P}$ (М.в. 192.236): С, 56.23; Н, 11.01; Р, 16.11. Найдено: С, 56.20; Н, 11.00; Р, 16.02.



n-Децилфосфиновая кислота (**2j**), б/ц воск, $T_{\text{пл}}$ 24-25°C. ЯМР ^1H (CDCl_3): 0.826 t (3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Гц, CH_3), 1.26 m (12 H, CH_2 -4,5,6,7,8,9), 1.36-1.38 m (2 H, CH_2 -3), 1.53-1.61 m (2 H, CH_2 -2), 1.69-1.76 m (2 H, CH_2 -1), 7.07 d (1 H, $^1J_{\text{PH}} = 540.8$ Гц, PH), 12.06 уш.с. (1 H, OH). ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 13.87 (CH_3), 20.52 d ($^2J_{\text{PC}} = 2.2$ Гц, C-2), 22.48 (C-9), 28.98 d ($^1J_{\text{PC}} = 93.1$ Гц, C-1), 28.97; 29.11; 29.19 и 29.36 (C-4,5,6,7), 30.24 d ($^3J_{\text{PC}} = 15.8$ Гц, C-3), 31.70 (C-8). ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 38.11 d ($^1J_{\text{PH}} = 540.8$ Гц). ИК (пленка): 3371, 2923, 2854, 2640 (ш. νOH^{as}), 2356 (ср., νPH), 2196 (ш., комб. POH), 1715 и 1678 и 1651 (с.уш., $\nu\text{O=P-OH}$), 1465 (с., δCH_2 , CH_3^{as}), 1403 (с.л., δCH_2), 1380 (с.л., $\delta\text{CH}_3^{\text{sym}}$), 1175 (оч.с., $\nu\text{P=O}$), 1155 (с.пл. δOH), 1075 (с.л., $\delta\text{PO}_2^{\text{as}}$), 982 (оч.с., $\nu\text{P-O}$), 967 (с.л.пл., $\delta\text{PO}_2^{\text{sym}}$, P-H), 783, 715 ($\nu\text{P-C}$, CH_2). Вычислено, % $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{P}$ (М.в. 206.262): С, 58.23; Н, 11.24. Найдено: С, 58.19; Н, 11.12.

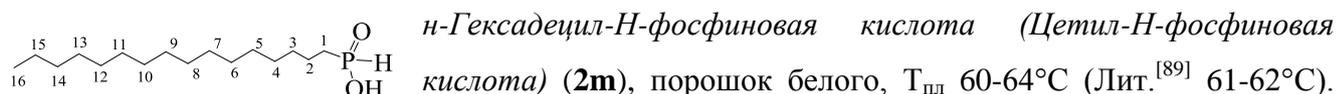


n-Додецил-Н-фосфиновая кислота (**2k**), порошок белого цвета. $T_{\text{пл}}$ 36.5-38°C (Лит. 36-38°C). ЯМР ^1H (CDCl_3): 0.87 t (3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Гц, CH_3), 1.24 m (16 H, CH_2 -4,5,6,7,8,9,10,11), 1.36-1.39 m (2 H, CH_2 -3), 1.54-1.61 m (2 H, CH_2 -2), 1.70-1.76 m (2 H, CH_2 -1), 7.08 d (1 H, $^1J_{\text{PH}} = 541.1$ Гц, PH), 11.33 уш.с. (1 H, OH). ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 13.99 (CH_3), 20.59 d ($^2J_{\text{PC}} = 2.2$ Гц, C-2), 22.58 (C-11), 29.08 d ($^1J_{\text{PC}} = 94.2$ Гц, C-1), 29.06; 29.26, 29.28; 29.51 и 29.54 (C-4,5,6,7,8,9), 30.34 d ($^3J_{\text{PC}} = 16.0$ Гц, C-3), 31.83 (C-10). ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 38.33 d ($^1J_{\text{PH}} = 541.1$ Гц). ИК (KBr): 2955 и 2921 (оч.с., νCH_2 , CH_3^{as}), 2851 (оч.с., $\nu\text{CH}_2^{\text{sym}}$), 2735 и 2643 (ш. νOH^{as}), 2365 (ср., νPH), 2190 (ш., комб. POH), 1700 и 1649 (с.уш., $\nu\text{O=P-OH}$), 1467 (с., δCH_3), 1401 (с.л., δCH_2), 1379 (с.л., $\delta\text{CH}_3^{\text{sym}}$), 1329, 1301, 1273 (с.л.пл.), 1247 (с.л.пл.), 1221 (ср.пл.), 1194 (с.пл.), 1173 (оч.с., $\nu\text{P=O}$), 1131 (ср.пл.), 1075 (ср., $\delta\text{PO}_2^{\text{as}}$), 1024 (ср.пл.), 994 (оч.с., $\nu\text{P-O}$), 970 (с., $\delta\text{PO}_2^{\text{sym}}$), 922 (ср.пл. P-H), 871 (с.л.пл.), 826, 785 (с.л., γOH), 716 (ср., δCH_2), 536 и 505 (δPO), 467 (δCCC) cm^{-1} . Вычислено, % $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{P}$ (М.в. 234.315): С, 61.51; Н, 11.61; Р, 13.22. Найдено: С, 61.49; Н, 11.59; Р, 13.15.

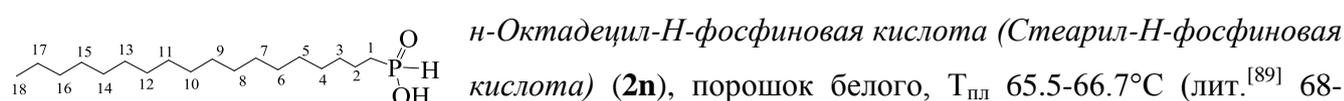


n-Тетрадецил-Н-фосфиновая кислота (**2l**), порошок белого цвета. Порошок розового цвета, $T_{\text{пл}}$ 48.5-50.5°C (Лит.^[77] 52-53°C). ЯМР ^1H (CDCl_3): 0.86 t (3 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Гц, CH_3), 1.24 m (20 H, CH_2 -4,5,6,7,8,9,10,11,12,13), 1.37 m (2 H, CH_2 -3), 1.58 m (2 H, CH_2 -2), 1.72-1.75 m (2 H, CH_2 -1), 7.07 d (1 H, $^1J_{\text{PH}} = 537.6$ Гц, PH), 11.76 уш.с. (1 H, OH). ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 13.93 (CH_3), 20.58 (C-2), 22.54 (C-13), 29.06 d ($^1J_{\text{PC}} = 94.0$ Гц, C-1), 29.04; 29.24 и 29.53 (C-4,5,6,7,8,9,10,11), 30.31 d ($^3J_{\text{PC}} = 15.7$ Гц, C-3), 31.79 (C-12). ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 37.15 d ($^1J_{\text{PH}} = 537.6$ Гц). ИК (KBr): 2955 и 2919 (оч.с., νCH_2 , CH_3^{as}), 2850 (оч.с.,

$\nu\text{CH}_2^{\text{sym}}$), 2728 и 2644 (ш. νOH^{as}), 2379 (ср., νPH), 2187 (сл.уш., $\nu\text{O}=\text{P}-\text{OH}$), 1701 и 1652 (с.уш., $\nu\text{O}=\text{P}-\text{OH}$), 1468 (оч.с., δCH_3), 1401 (сл., δCH_2), 1380 (сл., $\delta\text{CH}_3^{\text{sym}}$), 1346 (сл.), 1306 (сл.), 1284 (сл.пл.), 1259 (сл.пл.), 1238 (ср.пл.), 1214 (ср.пл.), 1192 (с.пл.), 1171 (оч.с., $\nu\text{P}=\text{O}$), 1128 (с.пл., δOH), 1074 (ср., $\delta\text{PO}_2^{\text{as}}$), 1001 и 978 (оч.с., $\nu\text{P}-\text{O}$ и $\delta\text{PO}_2^{\text{sym}}$), 785 (ср., $\nu\text{P}-\text{H}$), 716 (с., δCH_2), 537 и 507 (оч.сл., δPO), 476 (ср., δPO), 453 и 426 (оч.сл., δCCC) cm^{-1} . Вычислено, % $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{P}$ (М.в. 262.368): С, 64.09; Н, 11.91. Найдено: С, 63.79; Н, 11.90.



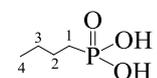
ЯМР ^1H (CDCl_3): 0.86 t (3 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Гц, CH_3), 1.24 m (24 H, CH_2 -4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15), 1.35-1.38 m (2 H, CH_2 -3), 1.54-1.60 m (2 H, CH_2 -2), 1.70-1.75 m (2 H, CH_2 -1), 7.06 d (1 H, $^1J_{\text{PH}} = 540.4$ Гц, PH), 12.38 уш.с. (1 H, OH). ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 14.02 (CH_3), 20.60 (C-2), 22.62 (C-15), 29.15 d ($^1J_{\text{PC}} = 98.7$ Гц, C-1), 29.09; 29.31; 29.54 и 29.64 (C-4,5,6,7,8,9,10,11,12,13), 30.37 d ($^3J_{\text{PC}} = 15.7$ Гц, C-3), 31.87 (C-14). ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 38.41 d ($^1J_{\text{PH}} = 540.4$ Гц). ИК (KBr): 2954 и 2919 (оч.с., $\nu\text{CH}_2, \text{CH}_3^{\text{as}}$), 2850 (оч.с., $\nu\text{CH}_2^{\text{sym}}$), 2736 и 2639 (ш. νOH^{as}), 2363 (ср., νPH), 2174 (сл.уш., $\nu\text{O}=\text{P}-\text{OH}$), 1699 и 1639 (с.уш., $\nu\text{O}=\text{P}-\text{OH}$), 1469 (оч.с., δCH_3), 1401 (сл., δCH_2), 1347 (сл.), 1275, 1249, 1230, 1171 (оч.с., $\nu\text{P}=\text{O}$), 1150 (с.пл.), 1116 (с., δOH), 1075 (ср., $\delta\text{PO}_2^{\text{as}}$), 1011 (ср.пл.) и 986 (оч.с., $\nu\text{P}-\text{O}^{\text{as}}$), 963 (оч.с., $\nu\text{P}-\text{O}^{\text{sym}}$), 924 и 890 (сл.пл.), 845, 781 (сл., $\nu\text{P}-\text{C}$), 716 (ср., δCH_2), 483 и 452 (оч.сл., δPO), 416 (δCCC) cm^{-1} . Вычислено, % для $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{P}$ (М.в. 290.422): С, 66.17; Н, 12.15. Найдено: С, 66.12; Н, 12.13.

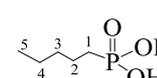


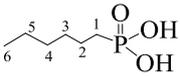
ЯМР ^1H (CDCl_3): 0.86 t (3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Гц, CH_3), 1.24 m (28 H, CH_2 -4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17), 1.35-1.39 m (2 H, CH_2 -3), 1.54-1.60 m (2 H, CH_2 -2), 1.70-1.77 m (2 H, CH_2 -1), 7.08 d (1 H, $^1J_{\text{PH}} = 540.1$ Гц, PH), 11.31 уш.с. (1 H, OH). ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 13.98 (CH_3), 20.67 (C-2), 22.63 (C-17), 29.34 d ($^1J_{\text{PC}} = 94.0$ Гц, C-1), 29.14; 29.32; 29.35; 29.58 и 29.68 (C-4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15), 30.40 d ($^3J_{\text{PC}} = 15.3$ Гц, C-3), 31.91 (C-16). ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 38.40 d ($^1J_{\text{PH}} = 540.1$ Гц). ИК (KBr): 2954 (с.пл.) и 2919 (оч.с., $\nu\text{CH}_2, \text{CH}_3^{\text{as}}$), 2850 (оч.с., $\nu\text{CH}_2^{\text{sym}}$), 2732 и 2639 (ш. νOH^{as}), 2381 (ср., νPH), 2182 (сл.уш., $\nu\text{O}=\text{P}-\text{OH}$), 1699 и 1648 (с.уш., $\nu\text{O}=\text{P}-\text{OH}$), 1469 (оч.с., δCH_3), 1401 (сл., δCH_2), 1347 (оч.сл., ωCH_2), 1316 и 1280 и 1244 (сл.пл., δOH), 1171 (оч.с., $\nu\text{P}=\text{O}$), 1119 (с.пл., δOH), 1074 (ср., $\delta\text{PO}_2^{\text{as}}$), 993 и 973 (оч.с., $\nu\text{P}-\text{O}^{\text{as}}$, $\delta\text{P}-\text{H}$), 940 (с.пл., $\nu\text{P}-\text{O}^{\text{sym}}$), 910 и 879 и 845 (сл.пл.), 783 (сл., $\nu\text{P}-\text{C}$), 717 (ср., δCH_2), 483 (сл., δPO), 425 (сл., δCCC) cm^{-1} . Вычислено, % для $\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{O}_2\text{P}$ (М.в. 318.475): С, 67.88; Н, 12.34. Найдено: С, 68,10, Н, 12,43.

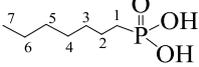
5.1.3. Синтез алкилфосфоновых кислот из алкилбромидов в системе $P_{red}/\text{водн. КОН/толуол/СТАВ}$ (Общая процедура).

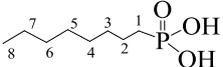
К хорошо перемешиваемой смеси (750-800 об/мин) красного фосфора (3.10 г, 0.1 г-атом) и СТАВ ($[C_{16}H_{33}NMe_3]Br$, 0.55 г, 5.5 ммоль, 5 мол.%) в толуоле (50 мл) добавляли одной порцией раствор $KOH \cdot 0.5H_2O$ (20.02 г, 308 ммоль) в воде (13 мл) при комнатной температуре. Реакционную смесь продували аргоном и нагревали ($85^\circ C$). Затем по каплям добавляли раствор алкилбромида **1** (30 ммоль) в толуоле (10 мл) при $85-90^\circ C$ в течение 2 часов. Полученную реакцию смесь дополнительно перемешивали в течение 4 ч при $85-90^\circ C$, охлаждали до комнатной температуры и разбавляли дистиллированной водой (60 мл). Реакционную смесь фильтровали для удаления непрореагировавшего красного фосфора, и водный и толуольный слои тщательно разделяли. Водный слой гасили HNO_3 (60-65%, 30-40 мл) до $pH=4$ и нагревали при $\sim 100^\circ C$ в течение 2 часов. Фосфоновые кислоты (от C_4 до C_{10}) в виде желтых масел экстрагировали CH_2Cl_2 или этилацетатом (3×50 мл), в то время как фосфоновые кислоты (от C_{12} до C_{18}) можно было отфильтровать (в виде белых горошин) и промыть водой до нейтрального pH . Органический экстракт сушили над безводным Na_2SO_4 (использование $CaCl_2$ или $MgSO_4$ приводит к большим потерям кислоты), растворитель удаляли при пониженном давлении, а чистую кислоту сушили в вакууме. Дополнительно кислоты **5** можно перекристаллизовать из горячего гексана.

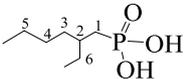
 *n*-Бутилфосфоновая кислота (**5a**), светло-бежевый порошок, $T_{пл}$ $101-103^\circ C$ (Лит. $105-107^\circ C$,^[169] $103-104^\circ C$ ^[1634]); ЯМР 1H ($CDCl_3$): 0.91 (t, $^3J_{HH} = 6.9$ Гц, CH_3 , 3H), 1.41 (m, CH_2-3 , 2H), 1.57 (m, CH_2-2 , 2H), 1.79 (m, CH_2-1 , 2H), 10.65 (уш.с., OH, 2H); ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 13.4 (CH_3), 23.5 (d, $^2J_{PC} = 17.5$ Гц, C-3), 23.9 (C-2), 25.37 (d, $^1J_{PC} = 140.9$ Гц, C-1); ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): 36.9 (Лит.^[1635] 32.6 м.д. в D_2O); ИК (KBr): 2960 и 2936 (сл., $\nu CH_2, CH_3^{as}$), 2873 (сл., νCH_2^{sym}), 1696 и 1635 (ср. комб. уш., $\nu O=P-OH$), 1463 (ср., $\delta CH_2, CH_3^{as}$), 1384 (ср., δCH_3^{sym}), 1288 и 1260 (ср., $\delta OH, CH_2$), 1184 (оч.с., $\nu P=O$), 1153 (с.пл., δOH), 1105 (с.) и 1058 (ср., δPO_2^{as}), 1000 и 949 (оч.с., $\nu P-O^{as}$), 796, 761 (с., γOH), 718 (δCH_2), 535 (с.) и 459 (оч.с., δPO) cm^{-1} (лит.^[1636]); Вычислено для $C_4H_{11}O_3P$: С, 34.79; Н, 8.03. Найдено : С, 35.18; Н, 8.00.

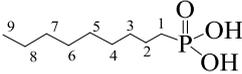
 *n*-Амилфосфоновая кислота (**5c**), светло-бежевый порошок, $T_{пл}$ $117-119^\circ C$ (Лит. $120.5^\circ C$ ^[1634]); ЯМР 1H ($CDCl_3$): 0.87 (t, $^3J_{HH} = 6.7$ Гц, CH_3 , 3H), 1.03-1.32 (m, $CH_2-4, 3$, 4H), 1.59-1.72 (m, $CH_2-2, 1$, 4H), 10.43 (уш.с., OH, 2 H); ЯМР ^{13}C ($DMSO-d_6$): 14.7 (CH_3), 22.7 (C-4), 23.2 d ($^2J_{PC} = 5.0$ Гц, C-2), 28.2 d ($^1J_{PC} = 135.8$ Гц, C-1), 33.2 d ($^3J_{PC} = 16.1$ Гц, C-3); ЯМР ^{31}P ($DMSO-d_6$): 28.1 (Лит.^[1635] 33 м.д. в H_2O); ИК (KBr): 2956 и 2932 (ср., $\nu CH_2, CH_3^{as}$), 2868, 1706, 1635, 1462, 1384, 1273, 1180, 1107, 1066, 1001, 951, 715, 539, 455 cm^{-1} ; Вычислено для $C_5H_{13}O_3P$: С, 39.48; Н, 8.61. Найдено : С, 39.59; Н, 8.68.


n-Гексилфосфоновая кислота (**5e**), белый порошок, $T_{пл}$ 100-102°C (Лит.104.5-106°C^[1634]); Выход: 61% (3.04 г); ЯМР 1H ($CDCl_3$): 0.88 (t, $^3J_{HH} = 7.2$ Гц, CH_3 , 3H), 1.28 (m, CH_2 -4,5, 4H), 1.36 (m, CH_2 -3, 2H), 1.59 (m, CH_2 -2, 2H), 1.73 (m, CH_2 -1, 2H), 10.86 (уш.с., OH, 2H); ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 13.9 (CH_3), 22.1 (C-2), 22.4 (C-5), 25.8 (d, $^1J_{PC} = 142.9$ Гц, C-1), 30.2 (d, $^3J_{PC} = 14.1$ Гц, C-3), 31.3 (C-4). В согласии с Лит.^[1637]; ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): 36.7 (Лит.^[1637] 32.0 м.д. в $CDCl_3$); ИК (KBr): 2928, 2859, 1706, 1651, 1464, 1410, 1381, 1242, 1156, 1109, 1001, 949, 775, 715, 535, 457 cm^{-1} ; Элементный анализ: рассчитано для % $C_6H_{15}O_3P$: С, 43.37; Н, 9.10. Найдено : С, 43.67; Н, 9.22.

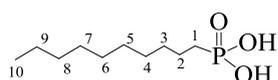

n-Гептилфосфоновая кислота (**5f**), белый порошок, (Лит.100-102°C^[1634], 104-105°C (гексан)^[1638]); Выход: 66% (3.57 г); ЯМР 1H ($CDCl_3$): 0.86 (t, $^3J_{HH} = 7.2$ Гц, CH_3 , 3H), 1.25-1.58 (m, CH_2 -3,4,5,6, 8H), 1.68 (m, CH_2 -2, 2H), 1.71 (m, CH_2 -1, 2H), 9.39 (уш.с., OH, 2H); ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 13.9 (CH_3), 22.30 (C-2), 22.6 (C-6), 26.2 (d, $^1J_{PC} = 135.8$ Гц, C-1), 28.8 (C-4), 30.6 (d, $^3J_{PC} = 17.1$ Гц, C-3), 31.6 (C-5); В согласии с Лит.^[1638] ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): 35.6 (Лит.^[1638] 36.2 м.д. в $CDCl_3$); ИК (KBr): 2957, 2931, 2863, 1631, 1464, 1282, 1248, 1178, 1108, 1072, 1003, 947, 777, 714, 538, 457 cm^{-1} ; Элементный анализ: рассчитано для % $C_7H_{17}O_3P$: С, 46.66; Н, 9.51. Найдено : С, 46.26; Н, 9.37.


n-Октилфосфоновая кислота (**5g**), белый порошок, $T_{пл}$ 97-98°C (Лит. 99.5-100.5°C^[1634], 100-102°C^[173]); Выход: 70% (4.08 г); ЯМР 1H ($CDCl_3$): 0.88 (t, $^3J_{HH} = 7.2$ Гц, CH_3 , 3H), 1.27-1.72 (m, CH_2 -3,4,5,6,7, 10H,), 1.74 (m, CH_2 -2, 2H), 1.75 (m, CH_2 -1, 2H), 10.78 (уш.с., OH, 2H); ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 14.1 (CH_3), 22.1 (C-2), 22.6 (C-7), 25.6 (d, $^1J_{PC} = 134.8$ Гц, C-1), 29.1 (C-4,5), 30.5 (d, $^3J_{PC} = 17.1$ Гц, C-3), 31.8 (C-6); В согласии с Лит.^[173] ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): 37.0 (Лит.^[173] $\delta_P(CDCl_3) = 37.7$ м.д.); ИК (KBr): 2925, 2856, 1641, 1465, 1270, 1176, 1109, 1001, 948, 779, 716, 542, 458 cm^{-1} ; Элементный анализ: рассчитано для % $C_8H_{19}O_3P$: С, 49.48; Н, 9.86. Найдено : С, 49.76; Н, 10.08.

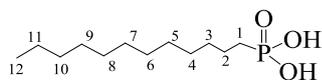

(2-Этилгексил)фосфоновая кислота (изо-октилфосфоновая кислота, (**5h**), светло-бежевый маслянистый воск; Выход: 3% (0.2 г); ЯМР 1H ($CDCl_3/CCl_4$): 0.89 (m, CH_3 , 6H), 1.25-1.37 (m, CH_2 -1,4,5,6, 8H), 1.74 (m, CH_2 -3, CH_2 , 3H); ЯМР ^{13}C ($CDCl_3/CCl_4$): 10.4 (CH_3 -C-6), 14.2 (CH_3 -C-5), 22.9 (C-5), 26.8 (C-6), 28.5 (C-4), 33.7 (C-3), 33.9 (C-2); ЯМР ^{31}P ($CDCl_3/CCl_4$): 37.0 с. (Лит.^[147] 38.2 м.д. в $CDCl_3$); ИК (пленка): 2957, 2927, 2862, 1651, 1462, 1409, 1379, 1175, 1135, 1003, 948, 948, 783, 528 cm^{-1} ; Элементный анализ: рассчитано для (%) $C_8H_{19}O_3P$: С, 49.48; Н, 9.86. Найдено: С, 49.89; Н, 9.71.


n-Нонилфосфоновая кислота (**5i**), светло-желтый порошок, $T_{пл}$ 94-96°C

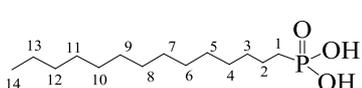
(Лит. ^[1634] 99-100°C); Выход: 71% (4.44 г); ЯМР ¹H (CDCl₃): 0.87 (t, ³J_{HH} = 6.6 Гц, CH₃, 3H), 1.25-1.59 (m, CH₂-3,4,5,6,7,8, 12H), 1.67 (m, CH₂-2, 2H), 1.71 (m, CH₂-1, 2H), 10.94 (уш.с., OH, 2H); ЯМР ¹³C (CDCl₃): 14.2 (CH₃), 22.3 (C-2), 22.8 (C-8), 25.5 (d, ¹J_{PC} = 129.8 Гц, C-1), 29.4 (C-4,5,6), 30.7 (d, ³J_{PC} = 18.1 Гц, C-3), 31.9 (C-7); ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ 36.7; ИК (KBr): 2925, 2855, 1705, 1642, 1563, 1464, 1285, 1176, 1107, 998, 949, 781, 717, 540, 455 см⁻¹; Элементный анализ: рассчитано для % C₉H₂₁O₃P: С, 51.91; Н, 10.16. Найдено : С, 52.21; Н, 10.28.



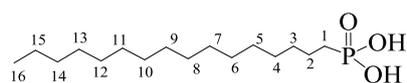
n-Децилфосфоновая кислота (**5j**), светло-бежевый порошок, T_{пл} 95-98°C (Лит. 102-102.5°C^[1634], 98-100°C^[1639]); Выход: 65% (4.33 г); ЯМР ¹H (CDCl₃): 0.87 (t, ³J_{HH} = 7.2 Гц, CH₃, 3H), 1.24-1.68 (m, CH₂-3,4,5,6,7,8,9, 14H), 1.69 (m, CH₂-2, 2H), 1.72-1.74 (m, CH₂-1, 2H), 10.05 (уш.с., OH, 2H); ЯМР ¹³C (CDCl₃): 14.3 (CH₃), 22.3 (C-2), 22.8 (C-9), 25.8 (d, ¹J_{PC} = 142.9 Гц, C-1), 29.3; 29.5; 29.6 и 29.8 (C-4,5,6,7), 30.8 (d, ³J_{PC} = 19.1 Гц, C-3), 32.0 (C-8) В согласии с Лит.^[1640] ЯМР ³¹P (CDCl₃): 36.6 (Лит.^[1639] 25.1 м.д. в CDCl₃); ИК (KBr): 2923, 2854, 1708, 1638, 1468, 1378, 1242, 1174, 1116, 1007, 935, 774, 716, 541, 469 см⁻¹; Элементный анализ: рассчитано для % C₁₀H₂₃O₃P: С, 54.04; Н, 10.43. Найдено : С, 53.84; Н, 10.33.



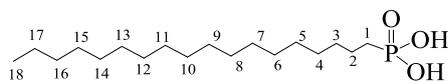
n-Додецилфосфоновая кислота (**5k**), белый порошок, T_{пл} 97-99°C (Лит. ^[1634] 100.5-101.5°C); Выход: 61% (4.58 г); ЯМР ¹H (CDCl₃): 0.88 (m, CH₃, 3H), 1.26 (m, CH₂-3,4,5,6,7,8,9,10,11, 18H), 1.61 (m, CH₂-2, 2H), 1.72 (m, CH₂-1, 2H), 10.68 (уш.с., OH, 2H); ЯМР ¹³C (CDCl₃): 14.1 (CH₃), 22.2 (C-2), 22.7 (C-11), 25.7 (d, ¹J_{PC} = 143.9 Гц, C-1), 29.2, 29.4, 29.5 и 29.7 (C- 4,5,6,7,8,9), 30.6 (d, ³J_{PC} = 16.1 Гц, C-3), 31.9 (C-10) В согласии с Лит.^[1641]; ЯМР ³¹P (CDCl₃): 36.8 (Лит. 33.2 м.д. в ТГФ^[1642], 37.7 м.д. в CDCl₃^[1641]); ИК (KBr): 2921, 2853, 1725, 1644, 1464, 1402, 1221, 1076, 1005, 954, 785, 735, 528, 483, 434 см⁻¹; Элементный анализ: рассчитано для % C₁₂H₂₇O₃P: С, 57.58; Н, 10.87. Найдено : С, 57.19; Н, 10.74.



n-Тетрадецилфосфоновая кислота (**5l**), белый порошок, T_{пл} 93-95°C (Лит.^[1634] 97-98°C); Выход: 50% (4.18 г); ЯМР ¹H (CDCl₃): 0.88 t (, ³J_{HH} = 6.4 Гц, CH₃, 3H), 1.2-1.38 (m, CH₂-3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13, 22H), 1.60 (m, CH₂-2,1, 4H); ЯМР ¹³C (CDCl₃): 14.3 (CH₃), 22.7 (C-2), 22.9 (C-13), 26.3 (d, ¹J_{PC} = 141.9 Гц, C-1), 29.5; 29.6; 29.8; 29.8 и 29.9 (C-4,5,6,7,8,9,10,11), 30.9 (C-3), 32.1 (C-12); ЯМР ³¹P (CDCl₃): 36.1 (Лит.^[785] 38.4 м.д. в CDCl₃); ИК (KBr): 2920, 2852, 1638, 1467, 1377, 1223, 1077, 1005, 953, 784, 718, 529, 440 см⁻¹; Элементный анализ: рассчитано для % C₁₄H₃₁O₃P: С, 60.41; Н, 11.22. Найдено : С, 60.08; Н, 11.01.



n-Гексадецил(Децил)фосфоновая кислота (**5m**), светло-бежевый порошок, $T_{пл}$ 90-91°C (Лит.^[1634] 94.5-95.5°C); Выход: 42% (3.86 г); ЯМР 1H ($CDCl_3$): 0.88 (t, $^3J_{HH} = 6.9$ Гц, CH_3 , 3H), 1.25-1.54 (m, CH_2 -3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15, 26H), 1.64 (m, CH_2 -2,1, 4H), 10.69 (уш.с., OH, 2H); ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 14.4 (CH_3), 22.6 (C-2), 22.9 (C-15), 26.6 (d, $^1J_{PC} = 140.9$ Гц, C-1), 29.6 и 29.9 (C-4,5,6,7,8,9,10,11,12,13), 30.7 (d, $^3J_{PC} = 15.5$ Гц, C-3), 32.1 (C-14); ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): 33.6 (Лит.^[1642] 33.2 м.д. в ТГФ); ИК (KBr): 2920, 2851, 1643, 1468, 1373, 1224, 1073, 1004, 954, 784, 719, 532 cm^{-1} ; Элементный анализ: рассчитано для (%) $C_{16}H_{35}O_3P$: C, 62.71; H, 11.51. Найдено : C, 63.06; H, 11.64.

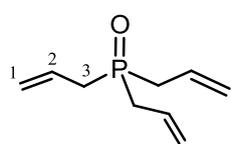


n-Октадецил(Стеарил)фосфоновая кислота (**5n**), белый порошок, $T_{пл}$ 93-95°C (Лит.^[1634] 98.5-99°C); Выход: 20% (2.00 г); ЯМР 1H ($CDCl_3$): 0.88 (m, CH_3 , 3H), 1.25 (m, CH_2 -2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17, 32H), 1.57 (m, CH_2 -1, 2H), 7.90 (уш.с., OH, 2H); ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 50 °C): 14.1 (CH_3), 22.5 (C-2), 22.7 (C-15), 25.0 (d, $^1J_{PC} = 140.8$ Гц, C-1), 29.4, 29.6, 29.8, 20.7 и 30.9 (C-4,5,6,7,8,9,10,11,12,13), 31.9 (C-3), 32.0 (C-14); ЯМР ^{31}P ($CDCl_3/CCl_4$ 1:1, 50°C): 35.2 (Лит. 33.4 м.д. в ТГФ^[1642]; 29.1 м.д. в CD_3OD ^[1643], 38.5 м.д. в $CDCl_3$ ^[147]); ИК (KBr): 2919, 2851, 2600 и 2100 (сл.ш., νOH), 1714 (ш.пл., νOH), 1635, 1469 ($\delta CH_2, CH_3^{as}$), 1384, 1226 (ср., $\nu P=O$), 1076, 1002, 954, 784 (сл., νPC), 718 (с., δCH_2), 532 cm^{-1} ; АТР: 2956 (сл., νCH_2), 2916 и 2849 (оч.с., $\nu CH_2, CH_3$), 2190 (сл.ш., νOH), 1715 (сл.ш., νOH), 1467 (с., $\delta CH_2, CH_3^{as}$), 1156 (ср., уш., $\nu P=O$), 1063 (сл. уш.), 966 и 942 (с., $\nu P-O^{sym}$), 769 (с., $\gamma OH, \nu PC$), 720 (с., δCH_2), 658 (сл., δCCC), 561 (с., δPO) cm^{-1} . Элементный анализ: рассчитано для (%) $C_{18}H_{39}O_3P$: C, 64.64; H, 11.75. Найдено : C, 65.06; H, 11.95.

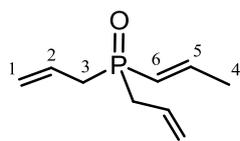
5.2. Реакция аллилгалогенидов с элементарным фосфором в условиях МФК

5.2.1. Фосфинилирование аллилбромида белым фосфором

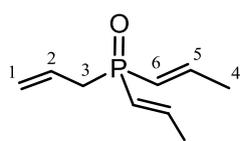
К смеси 0.50 г (16.1 ммоль) белого фосфора в 10 мл 1,4-диоксана добавляли 4.8 г (85.7 ммоль) $\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и 3.2 мл H_2O . Температура реакционной смеси экзотермически поднималась до 40°C , в результате чего белый фосфор расплавляется и диспергируется. Суспензию охлаждали до комнатной температуры и добавляли 1.54 г (12.7 ммоль) аллилбромида. Смесь перемешивали еще 5 ч при $20\text{--}22^\circ\text{C}$; слой диоксана отделяли и сушили (K_2CO_3). Растворитель удаляли в вакууме с получением 0.69 г (96%) остатка, состоящего из смеси фосфиноксидов **7_{AAA}**, **7_{AAE}**, **7_{AEE}**. Согласно данным ^{31}P ЯМР, смесь содержала 62% **7_{AAA}**, 31% **7_{AAE}** и 7% **7_{AEE}**.



Триаллилфосфиноксид (7_{AAA}), воскообразное масло. ЯМР ^1H (CDCl_3): 2.55 (д.д., 6H, $\text{C}^3\text{-H}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.6 Гц, $^2J_{\text{PH}}$ 14.8 Гц), 5.15 (д.д., 3H, $\text{C}^1\text{-H}$, $^2J_{\text{HH}}$ 1.0 Гц, $^3J_{\text{HH}}$ 15.2 Гц), 5.19 (д.д., 3H, $\text{C}^1\text{-H}$, $^3J_{\text{HH}}$ 10.5 Гц), 5.76 (сект, 3H, $\text{C}^2\text{-H}$); ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 33.10 (д., C^3 , $^1J_{\text{PC}}$ 62.7 Гц), 120.62 (д., C^3 , $^3J_{\text{PC}}$ 11.2 Гц), 127.35 (д., C^2 , $^2J_{\text{PC}}$ 7.2 Гц). ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 41.70 м. д.



*Диаллил(*E*-пропен-1-ил)фосфиноксид (7_{AAE})*, воскообразное масло. ЯМР ^1H (CDCl_3): 1.88-1.92 (д., 3H, $\text{C}^4\text{-H}$, $^3J_{\text{HH}}$ 6.4 Гц, 2.59 (д.д., 4H, $\text{C}^3\text{-H}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.6 Гц, $^2J_{\text{PH}}$ 14.8 Гц), 5.17 (м., 2H, $\text{C}^1\text{-H}$, $^2J_{\text{HH}}$ 1.0 Гц, $^3J_{\text{HH}}$ 15.2 Гц), 5.25 (м., 2H, $\text{C}^1\text{-H}$, $^3J_{\text{HH}}$ 10.4 Гц), 5.74-5.82 (м., 3H, $\text{C}^{2,6}\text{-H}$), 6.67-6.77 (т.кв., 1H, $\text{C}^5\text{-H}$, $^3J_{\text{HMe}}$ 6.8 Гц, $^3J_{\text{HH}}$ 17.2 Гц, $^3J_{\text{PH}}$ 23.6 Гц); ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 20.20 (д., C^4 , $^3J_{\text{PC}}$ 17.3 Гц), 35.00 (д., C^3 , $^1J_{\text{PC}}$ 66.7 Гц), 120.34 (д., C^1 , $^3J_{\text{PC}}$ 11.5 Гц), 121.62 (д., C^6 , $^1J_{\text{PC}}$ 94.9 Гц), 127.53 (д., C^2 , $^2J_{\text{PC}}$ 8.7 Гц); 148.05 (с., C^5); ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 31.57 м. д. ИК (пленка): 1150 ($\text{P}=\text{O}$), 1640 ($\text{CH}_2=\text{CH}$) cm^{-1} .



*Аллил-ди(*E*-пропен-1-ил)фосфиноксид (7_{AEE})*, воскообразное масло. ЯМР ^1H (CDCl_3): 2.10-2.18 (м., 3H, $\text{C}^4\text{-H}$), 2.55-2.67 (д.д., 4H, $\text{C}^3\text{-H}$, $^3J_{\text{HH}}$ 7.6 Гц, $^2J_{\text{PH}}$ 14.8 Гц), 5.10-5.23 (м., 4H, $\text{C}^1\text{-H}$), 5.46-5.67 (д.кв., 1H, $\text{C}^6\text{-H}$, $^3J_{\text{HH}}$ 12.90 Гц, $^2J_{\text{PH}}$ 24.4 Гц), 5.75-5.90 (м., 2H, $\text{C}^2\text{-H}$), 6.50-6.75 (м, 1H); ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 20.10 (д., C^4 , $^3J_{\text{PC}}$ 17.6 Гц), 37.90 (д., C^3 , $^1J_{\text{PC}}$ 70.1 Гц), 120.00 (д., C^1 , $^3J_{\text{PC}}$ 11.6 Гц), 123.76 (д., C^6 , $^1J_{\text{PC}}$ 99.0 Гц), 127.78 (д., C^2 , $^2J_{\text{PC}}$ 8.3 Гц), 148.11 (с., C^5); ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 22.80 м. д.

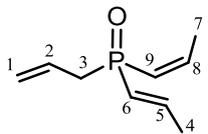
5.2.2. Фосфинирование аллилхлорида белым фосфором

К смеси 0.50 г (16.1 ммоль) белого фосфора в 10 мл диоксана добавляли 4.8 г (85.7 ммоль) $\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и 3.2 мл H_2O . Температура реакционной смеси повышалась экзотермически до 40°C , в результате чего белый фосфор расплавляется и диспергируется. Суспензию охлаждали до комнатной температуры и добавляли 0.95 г (12.4 ммоль) аллилхлорида. Смесь перемешивали еще 4 часа при $20\text{--}22^\circ\text{C}$. Из реакционной колбы смесь первичного фосфина и

непрореагировавшего аллилхлорида конденсировали при пониженном давлении в ловушку, охлажденной до -70°C . Было получено 0.45 г фракции, содержащей 0.09 г (выход 13%) (пропен-2-ил)фосфина **6_A** (по данным ЯМР ^1H). ^{31}P ЯМР (CDCl_3): -133.47 , $^1J_{\text{P-H}}$ 193 Гц; лит.^[1644] для (пропен-2-ил)фосфина: $^1J_{\text{P-H}}$ 193 Гц.

5.2.3. Реакция аллилбромида с красным фосфором при микроволновом содействии.

Смесь 3.1 г красного фосфора, 9.7 г аллилбромида, 35 г $\text{KOH}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, 15 мл воды и 40 мл 1,4-диоксана облучали в микроволновой печи LG Electronics (мощность 90 Вт) в течение 20 мин. Реакционную смесь охлаждали, разбавляли водой, отфильтровывали непрореагировавший фосфор, промывали на фильтре водой до нейтральной реакции, сушили его на воздухе, возвращали 0.73 г (конверсия 76%) фосфора. Фильтрат экстрагировали хлороформом, хлороформные вытяжки сушили поташом, растворитель и аллилбромид отгоняли при уменьшенном давлении, остаток вакуумировали, получили 1.45 г (выход 32%) продукта, содержащего по данным спектра ЯМР ^1H и ^{31}P фосфиноксиды **7_{AAA}**, **7_{AEZ}**, **7_{AAE}**, **7_{AEE}**, относительное процентное содержание которых составляет 32, 32, 21 и 15%, соответственно. Вернули 2.24 г аллилбромида (конверсия 77%).

 Аллил(*E*-пропен-1-ил)(*Z*-пропен-1-ил)фосфиноксид, (**7_{AEZ}**). ЯМР ^1H (CDCl_3): 1.92 (м., 3H, $\text{C}^4\text{-H}$, $^3J_{\text{HH}}$ 6.4), 2.15 (м., 3H, $\text{C}^7\text{-H}$), 2.65 (д.д., 2H, $\text{C}^3\text{-H}$, $^2J_{\text{HH}}$ 5.0, $^2J_{\text{PH}}$ 10.0), 5.17-5.24 (м., 2H, $\text{C}^1\text{-H}$), 5.55 (д.д., 1H, $\text{C}^9\text{-H}$, $^3J_{\text{HH}}$ 12.9, $^2J_{\text{PH}}$ 24.4), 5.62 (д.д., 1H, $\text{C}^6\text{-H}$, $^3J_{\text{HH}}$ 12.9, $^2J_{\text{PH}}$ 24.4), 5.78-5.87 (м., 1H, $\text{C}^2\text{-H}$), 6.62 (м., 2H, $\text{C}^{5,8}\text{-H}$); ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 30.69 м. д.

5.3. Реакции элементарного фосфора с органилхлоридами бензильного ряда в условиях МФК

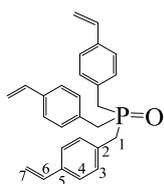
5.3.1. Реакция бензилхлорида с красным фосфором при микроволновом содействии

Смесь 3.1 г красного фосфора, 2.53 г бензилхлорида, 0.5 г ТЭБАХ, 35 г $\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, 15 мл воды и 40 мл 1,4-диоксана облучали в микроволновой печи (бытовая микроволновая печь марки LG Electronics, мощность 600 Вт) в течение 2.5 мин. Реакционную смесь охлаждали, разбавляли водой, отфильтровывали непрореагировавший фосфор, промывали на фильтре водой до нейтральной реакции, сушили его на воздухе, возвращали 0.9 г (конверсия 67%) фосфора. Фильтрат экстрагировали хлороформом, хлороформные вытяжки сушили поташом, растворители и непрореагировавший бензилхлорид отгоняли в вакууме. Возвращали 0.15 г (конверсия 94%) бензилхлорида. Остаток сушили в вакууме, получили 1.62 г продукта, содержащего 1.25 г (59%) трибензилфосфиноксида **9** и 0.37 г (12%) дибензилфосфиноксида **10** (выход рассчитан на основании спектров ЯМР ^1H и ^{31}P). Водный слой подкисляли HCl до pH 5, экстрагировали хлороформом, хлороформные вытяжки сушили хлоридом кальция, хлороформ отгоняли, получили 0.3 г продукта, содержащего, согласно спектру ЯМР ^1H и ^{31}P 0.1 г (10%) бензилфосфоновой кислоты **5o** и 0.12 г (15%) дибензилфосфиновой кислоты **11**.

5.3.2. Реакция элементарного фосфора с 4-винилбензилхлоридом.

5.3.2.1. Реакция 4-винилбензилхлорида с красным фосфором в системе водн. $\text{KOH}/1,4$ -диоксан/ TЭБАХ : синтез трис(4-винилбензил)фосфиноксида.

К суспензии 2.06 г красного фосфора, 0.21 г ТЭБАХ, 11.7 г $\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, 6 мл воды, 15 мл 1,4-диоксана и 0.1 г гидрохинона добавляли по каплям раствор 1.76 г 4-винилбензилхлорида в 5.5 мл диоксана в течение 1.5 ч при перемешивании. Реакционную смесь перемешивали еще 1.5 ч при 45-50°C, охлаждали, разбавляли в 2 раза водой, экстрагировали бензолом, бензольный экстракт промывали водой, растворитель удаляли при уменьшенном давлении, остаток переосаждали из бензола в гексан, полученный продукт сушили в вакууме, получили 0.84 г (55%) фосфиноксида **12**, $T_{\text{пл}}$ 137-140°C (гексан).



Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 2.98 (д., 6H, H^1 , $^2J_{\text{PH}}$ 13.7), 5.22 (д., 3H, H^7 , $^3J_{\text{HH}}$ 10.7), 5.71 (д., 3H, H^7 , $^3J_{\text{HH}}$ 17.6), 6.67 (м., 3H, H^6), 7.17-7.33 (м., 12H, C_6H_4). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 35.27 (д., C^1 , $^1J_{\text{PC}}$ 60.6), 113.89 C^7 , 126.58 C^3 , 130.01 C^4 , 131.17 (д., C^2 , $^2J_{\text{PC}}$ 7.2), 136.28 C^6 , 136.38 C^5 . Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 41.27 м. д.; ИК спектр:

850, 900, 980, 1110 ($\delta_{\text{CH-Ph}}$), 1180 ($\nu_{\text{P=O}}$), 1400, 1500, 1600 ($\nu_{\text{C=C-Ph}}$), 1620 ($\nu_{\text{CH=}}$), 2850, 2900 (ν_{CH}), 3030 ($\nu_{\text{=CH-Ph}}$), 3080 ($\nu_{\text{=CH}}$) cm^{-1} . Найдено, %: С 80.78; Н 6.85; Р 8.00. Вычислено, %: С 81.38; Н 6.83; Р 7.77.

Водную часть подкисляли HCl до pH 4, экстрагировали CHCl_3 . В полученную суспензию добавили 15 мл бензола, растворители удаляли при уменьшенном давлении, получили пасту, которую промывали водой для удаления KCl, сушили, получили 0.36 г бежевого порошка. Найдено, %: С 57.05; Н 6.02; Cl 1.19; Р 10.78; золы 24.96.

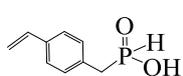
5.3.2.2. Реакция 4-винилбензилхлорида с белым фосфором в системе водн. КОН/1,4-диоксан/ТЭБАХ: синтез 4-винилбензилфосфиновой кислоты.

К смеси 1.0 г белого фосфора и 0.21 г ТЭБАХ в 20 мл 1,4-диоксана добавляли 11.7 г $\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и 6 мл воды, прикапывали 2.76 г 4-винилбензилхлорида в течение 1 ч. Реакционную смесь перемешивали 3 ч при 45-50°C в атмосфере аргона, охлаждали, разбавляли в водой, экстрагировали бензолом. Бензол отгоняли и остаток вакуумировали, получили 2.22 г светло-желтое масло, в спектре ЯМР ^{31}P которого содержатся следующие сигналы: 47.34 м. д., [фосфиновая кислота **14**], 41.28 м. д. [фосфиноксид **12**] и 36.14 м. д., $^1J_{\text{PH}}$ 458 Гц бис(4-винилбензил)фосфиноксид в соотношении интенсивностей 1 : 18.2 : 3 соответственно. Масло растворяли в бензоле и переосаждали в гексан, выделили 0.89 г продукта, из которого при попытке дальнейшего переосаждения было выделено 0.25 г нерастворимого белого порошка (не растворим в воде и органических растворителях).

ИК спектр, cm^{-1} : 3400 $\nu_{\text{(OH)}}$, 3080 $\nu_{\text{(CH}_2\text{=)}}$, 3020, 3000 $\nu_{\text{(CH-Ph)}}$, 2900 $\nu_{\text{(CH)}}$, 1620 $\nu_{\text{(CH=)}}$, 1600, 1500, 1420, 1400 $\nu_{\text{(C=C-Ph)}}$, 1160, 1120 $\nu_{\text{(P=O)}}$, 1115, 985, 820, 900, 850, $\delta_{\text{(CH-Ph)}}$. Найдено, %: С 72.55; Н 6.30; Р 8.36. Элементный анализ этого полимерного порошка очень схож с составом бис(4-винилбензил)фосфиновой кислоты **14**.

Растворимую в бензоле часть переосадили в гексан и получили 0.64 г (41%) фосфиноксида **12** (иглы).

Водную часть обрабатывали 30%-ным водным раствором HCl до pH 4-5, экстрагировали хлористым метиленом и сушили над хлористым кальцием, растворитель отгоняли, остаток вакуумировали. Получили 0.72 г жидкости, из которой выпали кристаллы 0.23 г (11%)



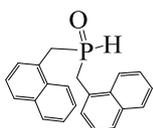
фосфиновой кислоты **13**, $T_{\text{пл}}$ 98-100°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 3.07 (д., 2H, H^1 , $^2J_{\text{PH}}$ 18.4), 5.21 (д., 1H, H^7 , $^3J_{\text{HH}}$ 10.8), 5.70 (д., 1H, H^7 , $^3J_{\text{HH}}$ 17.6), 6.66 (д.д., 1H, H^6), 6.93 (д., 1H, PH), 7.14-7.34 (м., 4H, C_6H_4), 8.97 (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 37.37 (д., C^1 , $^1J_{\text{PC}}$ 87.6), 114.07 C^7 , 126.69 C^3 , 128.94 C^4 , 130.02 (C^2), 136.27 C^6 , 136.72 C^5 . Спектр ЯМР ^{31}P

(CDCl₃): 36.82 (д., ¹J_{PH} 558.7 Гц). ИК спектр: 3450 (νOH-ассоц), 3080 (ν=CH), 3030, 2900 (νC=C-аром), 2850 (νCH), 2600 (νOH-ассоц), 2280, 2150, (νPH), 1620 (ν=CH), 1600, 1500, 1400 (νC=C-аром), 1250, 1200 (νP=O), 1100, 980, 900, 820 (δCH-аром) см⁻¹. Элементный анализ, вычислено (%) для: С 59.34; Н 6.09; Р 17.00. Найдено, %: С 59.78; Н 6.55; Р 16.80.

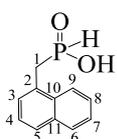
5.3.3. Реакция элементарного фосфора с 1-хлорметилнафталином

5.3.3.1. Реакция белого фосфора с 1-хлорметилнафталином в системе водн.КОН/диоксан/ТЭБАХ: синтез бис(1-нафтилметил)фосфиноксида

К смеси 1.25 г 1-хлорметилнафталина, 0.17 г ТЭБАХ и 1.04 г белого фосфора в 20 мл 1,4-диоксана добавляли 11.95 г КОН·0.5Н₂О и прикапывали 5 мл воды в течение 1 мин. Реакционную смесь перемешивали 3 ч при 90-95°С в атмосфере аргона, охлаждали, разбавляли в 2 раза водой, экстрагировали СНСl₃. Хлороформный экстракт сушили поташом, СНСl₃ отгоняли и остаток вакуумировали, получили 0.76 г маслообразного вещества, в спектре ЯМР ³¹Р которого содержатся следующие сигналы: -125.36 (т, ¹J_{PH} 192.7 Гц) [1-нафтилметилфосфин], 35.67 (д, ¹J_{PH} 475.6 Гц) [бис(1-нафтилметил)фосфиноксид **15**], 42.44 м. д. [трис(1-нафтилметил)фосфиноксид **16**] в соотношении интенсивностей 1 : 20 : 1.3 соответственно. Остаток растворяли в гексане, фильтровали, гексан удаляли и получили 0.58 г (50%) бис(1-нафтилметил)фосфиноксида **15**. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃): 1.8 (д, 1Н, PH, ¹J_{PH} 470), 3.52 (д, 4Н, СН₂, ²J_{PH} 14.3), 7.35-7.53 и 7.62-7.89 (м, 14Н, С₁₀Н₇). Спектр ЯМР ³¹Р (CDCl₃): 35.67 (д, ¹J_{PH} 475.6 Гц). ИК (KBr): 3050, 3030 (ν=CH-аром), 2970, 2930, 2860 (νCH), 2350 (νPH), 1590, 1500, 1400, 1390 (νC=C-аром), 1150 (νP=O), 820, 790, 760 (δPC, CH-аром) см⁻¹.



Водную часть обрабатывали 30%-ным водным раствором HCl до pH 4-5, экстрагировали СНСl₃ и сушили над хлористым кальцием, хлороформ отгоняли, остаток вакуумировали. Получили 0.41 г продукта, в спектре ЯМР ³¹Р которого содержатся следующие сигналы: 31.88 м. д., (¹J_{PH} 580 Гц) [1-нафтилметил-*H*-фосфиновая кислота **17**] и 51.70 м. д. [бис(1-нафтилметил)фосфиновая кислота **18**] в соотношении 19.5 : 1 соответственно. Смесь пятикратно переосаждали из ацетона в гексан, получили 0.39 г (27%) кислоты **17**, T_{пл} 115-117°С.

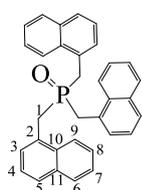


Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃): 3.58 (д., 2Н, СН₂Р, ¹J_{PH} 13.7), 7.34-7.92 (м., 7Н, С₁₀Н₇), 16.0 (1Н, ОН). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃): 34.22 (д., С¹, ¹J_{PC} 93.0), 123.53 С⁹, 125.32 С^{4,7}, 125.75 С⁸, 126.30 С⁵, 127.96 С³, 128.35 С¹⁰, 128.59 С⁶, 131.77 С¹¹, 133.71 С². Спектр ЯМР ³¹Р (CDCl₃): 33.11 (д., ¹J_{PH} 557 Гц). ИК (KBr): 3450 (νOH), 3030 (ν=CH_{Ar}), 2950, 2910, 2850 (νCH), 2360 (νPH), 1620 (δOH), 1590, 1500, 1390 (νC=C_{Ar}), 1270, 1250 (δCH_{Ar}), 1180

($\nu\text{P}=\text{O}$), 1170 ($\nu\text{P}-\text{O}(\text{H})$), 970, 950, 690, 660, (δPC , CH_{Ar}) cm^{-1} . Найдено, %: С 64.07; Н 5.35; Р 14.55. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{P}$. Вычислено, %: С 64.08; Н 5.38; Р 15.02.

5.3.3.2. Реакция красного фосфора с 1-хлорметилнафталином в системе водн.КОН/диоксан/ТЭБАХ: синтез трис(1-нафтилметил)фосфиноксид

К смеси 1.04 г красного фосфора, 1.2 г 1-хлорметилнафталина, 0.17 г ТЭБАХ, 11.95 г $\text{KOH}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в 20 мл 1,4-диоксана добавляли по каплям 5 мл воды в течение 1 мин. Реакционную смесь перемешивали 3 ч при 90-95°C, разбавляли водой, экстрагировали хлороформом. Хлороформный экстракт сушили поташом, хлороформ отгоняли, остаток вакуумировали, получили 0.94 г продукта, в спектре ЯМР ^{31}P которого содержатся сигналы фосфиноксидов 15, 16 и фосфиновых кислот 17, 18 в соотношении 2.5 : 8.8 : 1 : 1. Полученную смесь переосадили из хлороформа в гексан, получили 0.73 г фосфиноксида 16, $T_{\text{пл}}$ 260°C



(бензол). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 3.49 (д., 6H, CH_2P , $^2J_{\text{PH}}$ 13.5), 7.35-7.82 (м., 21H, C_{10}H_7). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 33.15 (д., C^1 , $^1J_{\text{PC}}$ 60.4), 124.10 C^9 , 125.51 $\text{C}^{4,7}$, 125.91 C^8 , 126.45 C^5 , 127.89 д C^3 , 128.28, 128.34 C^{10} , 128.91 C^6 , 132.53 C^{11} , 134.13 C^2 .

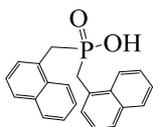
Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 42.44. ИК (KBr): 3050, 3030 ($\nu=\text{CH}_{\text{Ar}}$), 2950, 2910, 2850 ν_{CH} , 1590, 1500, 1400, 1390 ($\nu\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}}$), 1170 ($\nu\text{P}=\text{O}$), 820, 790, 760 (δPC , CH_{Ar}) cm^{-1} . Найдено, %: С 84.18; Н 5.83; Р 6.91. $\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{OP}$. Вычислено, %: С 84.23; Н 5.78; Р 6.58.

Водную часть обрабатывали 30%-ным водным раствором HCl до pH 4-5, экстрагировали хлороформом и сушили над хлористым кальцием, хлороформ отгоняли, остаток сушили в вакууме. Получили 0.08 г 1-нафтилметил-*H*-фосфиновой кислоты 17.

5.3.3.3. Реакция белого фосфора с 1-хлорметилнафталином в системе водн.КОН/бензол/ТЭБАХ: синтез бис(1-нафтилметил)фосфиновой кислоты

К смеси 1.04 г белого фосфора, 11.95 г $\text{KOH}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, 0.34 г ТЭБАХ и 5 мл воды в 30 мл бензола прикапывали 1.63 г 1-хлорметилнафталина в 10 мл бензола в течение 1.5 ч. Реакционную смесь перемешивали 3 ч при 78°C, разбавляли водой, экстрагировали CHCl_3 . Хлороформный экстракт сушили поташом, CHCl_3 отгоняли, остаток вакуумировали, получили 0.34 г продукта, в спектре ЯМР ^{31}P которого содержатся сигналы третичного фосфиноксида 16 и кислоты 18 в соотношении 7.5 : 1. Водную часть обрабатывали 30%-ным водным раствором HCl до pH 4-5, экстрагировали CHCl_3 , сушили над хлористым кальцием, растворитель отгоняли, остаток вакуумировали. Получили 1.67 г продукта, в спектре ЯМР ^{31}P которого содержатся сигналы фосфиновых кислот 17 и 18 в соотношении 5.4 : 1. Смесь промывали горячим гексаном, растворитель удаляли, получили 0.24 г (15%) кислоты 18, $T_{\text{пл}}$ 93-95°C (гексан). Спектр ЯМР ^1H

(CDCl₃): 3.23 (д, 4H, CH₂P, ¹J_{PH} 16.4), 7.23-7.72 (м, 14H, C₁₀H₇), 9.61 (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 32.85 (д, C¹, ¹J_{PC} 88.7), 123.92 C⁹, 124.88 C^{4,7}, 125.20 C⁸, 125.67 C⁵, 127.18 C³, 127.34, 127.45 C¹⁰, 128.11, 128.20 C⁶, 131.68 и 131.73 C¹¹, 133.48 C². Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): 51.74. ИК (KBr): 3430 (νOH), 3030 (ν=CH_{Ar}), 2950, 2900, 2850 (νCH), 1660 (δOH), 1590, 1500, 1390 (νC=C_{Ar}), 1150 (νP=O), 950, 760 (δP-C, CH_{Ar}) см⁻¹. Найдено, %: С 72.32; Н 5.90; Р 8.78. C₂₂H₁₉O₂P. Вычислено, %: С 76.29; Н 5.53; Р 8.94.



5.3.3.4. Реакция 1-хлорметилнафталина с красным фосфором при микроволновом содействии.

Смесь 1.01 г красного фосфора, 1.15 г 1-хлорметилнафталина, 0.17 г ТЭБАХ, 11.67 г КОН·0.5H₂O, 5 мл воды и 20 мл 1,4-диоксана облучали в микроволновой печи (бытовая микроволновая печь марки LG Electronics Bs. MS-192A, мощность 90 Вт) в течение 10 мин. Реакционную смесь охлаждали, разбавляли водой, отфильтровывали непрореагировавший фосфор, промывали на фильтре водой до нейтральной реакции, сушили его на воздухе, возвращали 0.36 г (конверсия 64%) фосфора. Фильтрат экстрагировали CHCl₃, хлороформные вытяжки мыли водой, сушили поташом, растворители и непрореагировавший 1-хлорметилнафталин отгоняли в вакууме. Возвращали 0.13 г (конверсия 89%) 1-хлорметилнафталина. Остаток сушили в вакууме, получили 0.76 г продукта, содержащего 0.07 г (6%) вторичного фосфиноксида **15** и 0.69 г (67%) третичного фосфиноксида **16** (выход рассчитан на основании спектров ЯМР ¹H и ³¹P). Водный слой подкисляли HCl до pH 5, экстрагировали CHCl₃, хлороформные вытяжки сушили хлоридом кальция, хлороформ отгоняли, получили 0.2 г (15%) H-фосфиновой кислоты **17**.

V.3.3.4. Реакция 1-хлорметилнафталина с системой PH₃/H₂/KOH/DMCO

К суспензии 5 г КОН·0.5H₂O, 25 мл ДМСО и 3.2 мл H₂O, продутой аргоном и насыщенной фосфино-водородной смесью, добавляли по каплям раствор 3.26 г 1-хлорметилнафталина в 5 мл ДМСО в течение 2.5 ч при перемешивании и постоянном барботировании фосфино-водородной смеси при температуре 85-90°C. Реакционную смесь охлаждали, экстрагировали бензолом, экстракт промывали водой, сушили поташом, растворитель удаляли, остаток фракционировали в вакууме, выделили 2.02 г (77%) 1-метилнафталина, T_{кип} 94°C при 5 мм рт. ст. (идентифицирован методами ЯМР ¹H и ¹³C). Найдено, %: С 92.49; Н 7.51. C₁₁H₁₀. Вычислено, %: С 92.91; Н 7.09. В неперегоняющемся остатке (0.13 г) методом ЯМР ³¹P идентифицированы фосфиноксиды **15** и **16** (их суммарный выход ~ 1%). Водно-щелочной слой подкисляли HCl до pH 4-5, экстрагировали хлороформом, хлороформные вытяжки промывали водой, сушили

хлористым кальцием, хлороформ отгоняли, получили 0.21 г продукта, содержащего по данным спектра ЯМР ^{31}P кислоты **17** и **18** в процентном соотношении 7 : 1 (их суммарный выход 5%).

5.3.4. Реакция элементарного фосфора с 2-пиколилхлоридом в системе водн.

КОН/толуол/МФК: синтез трис(2-пиколил) фосфиноксида

5.3.4.1. Синтез 2-пиколилхлорид гидрохлорида

К охлажденному до -6°C (-10°C) раствору 2-пиридилметанола (6.6 г, 60 ммоль) в сухом CH_2Cl_2 (50 мл) прикапывали в течение 30 мин раствор хлористого тионила (10.3 г, 87 ммоль) в сухом CH_2Cl_2 (50 мл), поддерживая температуру в колбе -6°C . Затем в течение 30 мин довели температуру до комнатной и продолжали перемешивание в течение 1 ч при температуре $35-40^\circ\text{C}$. Удалили хлористый метилен, полученный порошок промыли сухим эфиром (3×10 мл). Продукт сушили на роторе. Получили 9.8 г (99.6%) 2-пиколилхлорид гидрохлорида (**21**) в виде порошка белого цвета.

5.3.4.2. Синтез трис(2-пиколил)фосфиноксида из красного фосфора в условиях МФК

К суспензии, состоящей из красного фосфора (2.00 г, 65 ммоль), $\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (7.80 г, 120 ммоль), ТЭБАХ (0.32 г) в 20 мл толуола, прилили раствор **21** (1.48 г, 90 ммоль) в 4 мл H_2O и реакционную смесь перемешивали при 95°C в течение 3 ч в атмосфере аргона, и по завершении реакции охлаждали до комнатной температуры. Толуольный слой декантировали, растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток промывали эфиром (5×1 мл) и получили 0.49 г (**20**, 50%), порошок белого цвета, $T_{\text{пл}}$ 135°C (гексан). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 3.48 (д., 2 H, PCH_2 , $^2J_{\text{PH}}$ 14.8 Гц), 7.15 (д.д., 1 H, H-5 $^3J_{5-6}$ 4.4; $^3J_{5-4}$ 7.6 Гц), 7.41 (д., 1 H, H-3, $^3J_{3-4}$ 7.7 Гц), 7.60 (т., 1 H, H-4, $^3J_{4-3}$ 7.6 Гц, $^3J_{4-5}$ 7.6 Гц), 8.53 (д., 1 H, H-6, $^3J_{6-5}$ 4.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 38.32 (д., PCH_2 , $^1J_{\text{PC}}$ 60.0 Гц), 121.75 (C-5), 125.11 (д., C-3, $^3J_{\text{PC}}$ 4.4 Гц), 136.60 (C-4), 149.40 (C-6), 153.13 (д., C-2, $^2J_{\text{PC}}$ 7.8 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P ЯМР (CDCl_3): 42.81 м. д. Спектр ЯМР ^{15}N (CDCl_3): -67.7 м. д. ИК спектр (KBr): 3425, 3056, 3000, 2916, 1588, 1471, 1430, 1400, 1306, 1248, 1198, 1153, 1120, 1073, 1048, 993, 851, 786, 750, 710, 626, 578, 495 cm^{-1} . Вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{OP}$, %: C, 66.86; H, 5.61; N, 13.0; P, 9.58. Найдено, %: C, 66.76; H, 5.68; N, 12.92; P, 9.43.

5.4. Фосфинирование арил(гетарил)галогенидов в сверхосновных системах типа ПАКР/КОР (R - H, ^tBu)

5.4.1. Получение исходных арилгалогенидов

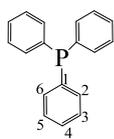
По известной методике получали 1-фторнафталин (реакция Шимана^[1625]). 2-Фторнафталин получали из 2-нафтиламина,^[1625] который в свою очередь получали из 2-нафтола через реакцию Бухерера.^[1626-1627] 2-Фтортолуол и 2-, 3-, 4-хлортолуолы также получали по реакции Шимана или Зандмеера из соответствующих толуидинов.

5.4.2. Синтез триарилфосфинов

5.4.2.1. Получение трифенилфосфина (Ph₃P)

В реакционную колбу, снабженную обратным холодильником, термометром, механической мешалкой и барботером, поместили красный фосфор (3.10 г, 0.1 моль), порошкообразный КОН·0.5Н₂О (25.03 г, 0.385 моль), NMP (40 мл) и PhF (7.21 г, 0.075 моль). Колбу продували аргоном и погружали в глицериновую баню, предварительно нагретую до 115-117°C. После непродолжительного экзотермического воздействия (2-5 мин, 128°C) температура реакционной смеси упала до ~100°C в течение 1 ч. Смесь охлаждали до комнатной температуры, разбавляли Н₂О (40 мл) и экстрагировали Et₂O (3 × 40 мл). Эфирные экстракты промывали водой (3 × 20 мл) и сушили над К₂СО₃. Эфир удаляли, остаток сушили в вакууме, получая чистый Ph₃P (4.82 г, выход 74%).

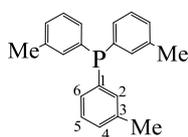
Трифенилфосфин (34a): Белый порошок, T_{пл} 80°C (гексан). ЯМР ¹H (CDCl₃): 7.41-7.44 (м, 15 Н в Ph). ЯМР ¹³C (CDCl₃): 128.5 (д, ³J_{PC} 6.9 Гц, 3,5-С в Ph), 128.7 (4-С в Ph), 133.7 (д, ²J_{PC} 19.5 Гц, 2,6-С в Ph), 137.2 (д, ¹J_{PC} 10.8 Гц, 1-С в Ph). ЯМР ³¹P (CDCl₃): -4.4 м.д. ИК (KBr): 3740, 3444, 3057, 3008, 2926, 2858, 2672, 1960, 1886, 1816, 1763, 1659, 1580, 1472, 1427, 1389, 1308, 1273, 1178, 1152, 1085, 1020, 996, 914, 851, 743, 690, 493 см⁻¹. Элементный анализ: рассчитано для (%) C₁₈H₁₅P: С 82.43, Н 5.76, найдено: С 82.70; Н 5.90.



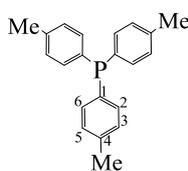
5.4.2.2. Получение тритоллилфосфинов (Tol₃P)

В реакционную колбу, снабженную обратным холодильником, термометром, механическим мешалкой и барботером, поместили красный фосфор (3.10 г, 0.1 моль), порошкообразный КОН·0.5Н₂О (25.03 г, 0.385 моль), НМРА (40 мл) и фтортолуол **33e** или **33f** (8.26 г, 0.075 моль). Колбу продували аргоном и помещали в баню с глицерином, предварительно нагретую до 115-117°C. После непродолжительного экзотермического воздействия (2-5 мин, до 145°C)

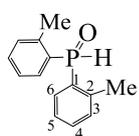
температура реакционной смеси в течение 1 ч упала до $\sim 100^\circ\text{C}$. Смесь охлаждали до комнатной температуры, разбавляли H_2O (40 мл) и экстрагировали Et_2O (3×40 мл). Эфирные экстракты промывали водой (3×20 мл) и сушили над K_2CO_3 . Эфир удаляли, извлекали либо 4-TolF (2.65 г, конверсия 68%), либо 3-TolF (2.15 г, конверсия 74%), остаток сушили в вакууме, получая чистый ToI_3P (**34b,c**).



Трис(3-толил)фосфин (34b), белый порошок, (3.04 г, 54% выход с учетом конверсии 3-TolF), $T_{\text{пл}} 95^\circ\text{C}$ (*i*-PrOH). ЯМР ^1H (CDCl_3): 2.27 (с, 9 H, Me), 7.05 (д.д., 3 H₆, $^3J_{\text{HH}} 7.4$ Гц, $^3J_{\text{PH}} 8.7$ Гц, 6-Н в C_6H_4), 7.11 (д., 3 H, $^3J_{\text{HH}} 7.4$ Гц, 4-Н в C_6H_4), 7.15 (д., 3 H, $^3J_{\text{PH}} 8.7$ Гц, 2-Н в C_6H_4), 7.19 (д.д., 3 H, $^3J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{PH}} 7.4$ Гц, 5-Н в C_6H_4). ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 21.5 (Me), 128.4 (д., $^3J_{\text{PC}} 6.3$ Гц, 5-С в C_6H_4), 129.5 (4-С в C_6H_4), 130.8 (д., $^2J_{\text{PC}} 16.6$ Гц, 6-С в C_6H_4), 134.5 (д., $^2J_{\text{PC}} 22.4$ Гц, 2-С в C_6H_4), 137.2 (д., $^1J_{\text{PC}} 10.2$ Гц, 1-С в C_6H_4), 137.9 (д., $^3J_{\text{PC}} 7.7$ Гц, 3-С в C_6H_4). ЯМР ^{31}P (CDCl_3): -5.09 м.д. ИК (KBr): 3071, 3040, 2993, 2948, 2914, 2860, 1947, 1876, 1795, 1690, 1583, 1459, 1448, 1400, 1304, 1268, 1217, 1267, 1101, 1035, 993, 887, 778, 691, 542, 445 cm^{-1} . Элементный анализ, рассчитано для (%) $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{P}$: С 82.87, Н 6.95, найдено: С 82.70, Н 6.98.

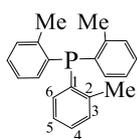


Трис(4-толил)фосфин (34c), белый порошок, (2.89 г, 55% выход с четом конверсии 4-TolF), $T_{\text{пл}} 134^\circ\text{C}$ (гексан). ЯМР ^1H (CDCl_3): 2.36 (с., 9 H, Me), 7.16 (д., 6 H, $^3J_{\text{HH}} 7.5$ Гц, 3,5-Н), 7.23 (т., 6 H, $^3J_{\text{HH}} 7.5$ Гц, $^3J_{\text{PH}} 7.5$ Гц, 2,6-Н). ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 21.2 (Me), 129.2 (д., $^3J_{\text{PC}} 6.9$ Гц, 3,5-С), 133.6 (д., $^2J_{\text{PC}} 19.5$ Гц, 2,6-С), 134.2 (д., $^1J_{\text{PC}} 9.2$ Гц, 1-С), 138.5 (4-С). ЯМР ^{31}P (CDCl_3): -7.63 м.д. ИК (KBr): 3066, 3011, 2970, 2919, 2864, 1915, 1813, 1654, 1595, 1491, 1446, 1392, 1303, 1182, 1088, 1018, 807, 707, 620, 508 cm^{-1} . Элементный анализ, рассчитано для (%) $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{P}$: С 82.87, Н 6.95, найдено: С 82.94, Н 6.70.



Бис(2-толил)фосфиноксид (34h), был приготовлен в соответствии с предыдущей процедурой на основе 25 ммоль 2-TolF в NMP (таблица 10, оп. 22). Бежевый порошок, (0.4 г, 15% выход с учетом конверсии 2-TolF), $T_{\text{пл}} 88-90^\circ\text{C}$ (гексан). ЯМР ^1H (CDCl_3): 2.37 (с., 9 H, Me), 7.24 (д., 6 H, $^3J_{\text{HH}} 7.5$ Гц, 3,5-Н), 7.23 (т., 6 H, $^3J_{\text{HH}} 7.5$ Гц, $^3J_{\text{PH}} 7.5$ Гц, 2,6-Н). ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 19.9 (д., $^3J_{\text{PC}} 7.0$ Гц, Me), 129.2 (д., $^3J_{\text{PC}} 6.9$ Гц, 3,5-С), 133.6 (д., $^2J_{\text{PC}} 19.5$ Гц, 2,6-С), 134.2 (д., $^1J_{\text{PC}} 9.2$ Гц, 1-С), 138.5 (4-С). ^{31}P ЯМР (CDCl_3): -7.63 . ИК (пленка): 3059, 3009, 2971, 2926, 2868, 2330, 1680, 1643, 1593, 1569, 1452, 1385, 1281, 1185, 1140, 1085, 1036, 989, 946, 806, 758, 717, 689, 562, 527, 465 cm^{-1} . Элементный анализ рассчитано для (%) $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{OP}$: С 73.03, Н 6.57, найдено: С 73.28, Н 6.98.

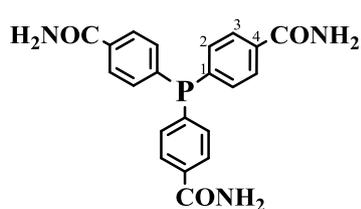
Трис(2-толил)фосфин (**34d**). Белый порошок, (0.42 г, 19% выход с учетом конверсии 2-TolF),



$T_{пл}$ 111-113°C (гексан). ЯМР 1H ($CDCl_3$): 2.37 (с, 9 H, Me), 7.24 (д, 6 H, $^3J_{HH}$ 7.5 Гц, 3,5-Н), 7.23 (т, 6 H, $^3J_{HH}$ 7.5 Гц, $^3J_{PH}$ 7.5 Гц, 2,6-Н). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 21.2 (д, $^3J_{PC}$ 21.6 Гц, Me), 126.2 (с, 4-С), 128.7 (5-С), 130.1 (д, $^2J_{PC}$ 4.8 Гц, 6-С), 133.1 (3-С), 134.5 (д, $^1J_{PC}$ 10.7 Гц, 1-С), 142.7 (д, $^2J_{PC}$ 26.2 Гц, 2-С). ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): -28.91. ИК (пленка): 3056, 3006, 2967, 2924, 2857, 1692, 1590, 1459, 1381, 1276, 1194, 1134, 1032, 945, 804, 753, 720, 562, 522, 459 cm^{-1} . Элементный анализ рассчитано для (%) $C_{21}H_{21}P$: С 82.87, Н 6.95, найдено: С 82.75, Н 6.90.

5.4.2.3. Получение трис(4-амидофенил)фосфина

В реакционную колбу, снабженную обратным холодильником, термометром, механической мешалкой и барботером, поместили красный фосфор (0.5 г, 0,016 моль), порошкообразный $KOH \cdot 0.5H_2O$ (4.168 г, 0.064 моль), NMP (10 мл) и 4- $H_2NCOC_6H_4F$ (**33i**, 1.74 г, 0.013 моль). Колбу продували аргоном и переносили в баню с глицерином, предварительно нагретую до 115°C. После непродолжительного экзотермического воздействия (2-5 мин, 120°C) температура реакционной смеси упала до ~100°C в течение 1 ч. Смесь охлаждали до комнатной температуры, разбавляли H_2O (20 мл) и экстрагировали Et_2O (3 \times 20 мл). Объединенные экстракты промывали водой (3 \times 10 мл) и сушили над K_2CO_3 . Растворитель удаляли и выделяли **33i** (0.08 г, конверсия 93%). Затем реакционную смесь снова разбавляли H_2O (50 мл) и белый осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакууме с получением чистого **34e** (0.456 г, выход 30% на основе прореагировавшего **33i**).

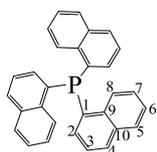


Белый порошок, $T_{пл}$ 247-250°C (NMP). ЯМР 1H ($DMSO-d_6$): 7.33 (д.д., 6 H, $^3J_{HH}$ 7.4 Гц, $^3J_{PH}$ 8Гц, Н-2, 6), 7.44 (с., 3 H, NH), 7.88 (д., 6 H, $^3J_{HH}$ 7.5 Гц, Н-3,5), 8.01 (с., 3 H, NH). ЯМР ^{13}C ($DMSO-d_6$): 127.9 (д., $^3J_{PC}$ 6.5Гц, С-3,5), 133.2 (д., $^2J_{PC}$ 19.7 Гц, С-2,6), 135.1 (С-4), 139.5 (д., $^1J_{PC}$ 13.0 Гц, С-1), 167.6 (CO). ЯМР ^{31}P ($DMSO-d_6$): - 6.56 м.д. ИК (KBr): 3422, 3398, 3277, 3195, 1658, 1607, 1548, 1398, 1190, 1114, 1088, 1015, 848, 766, 657, 506 cm^{-1} . Элементный анализ рассчитано для (%) $C_{21}H_{18}N_3O_3P$: С 64.45, Н 4.64, N 10.74, найдено: С 64.24, Н 4.79, N 10.59.

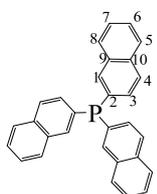
5.4.2.4. Получение триафтилфосфинов (Nr_3P) из фторнафталинов и красного фосфора

В реакционную колбу, снабженную обратным холодильником, термометром, механической мешалкой и барботером, поместили красный фосфор (3.10 г, 0.1 моль), порошкообразный $KOH \cdot 0.5H_2O$ (20.03 г, 0.308 моль), NMP (40 мл) и **33k** или **33l** (2.63 г, 0.018 моль). Колбу продували аргоном и переносили в баню с глицерином, предварительно нагретую до 120°C.

После непродолжительного экзотермического воздействия (2-5 мин, 126°C) температура реакционной смеси упала до ~ 110°C в течение 1 ч. Смесь охлаждали до комнатной температуры, разбавляли H₂O (40 мл) и экстрагировали CH₂Cl₂ (3 × 25 мл). Объединенные экстракты хорошо промывали водой (7 × 20 мл) от NMP и сушили над K₂CO₃. Растворитель удаляли и остаток сушили в вакууме, получили Np₃P.



Три(1-нафтил)фосфин (34f). Белый порошок, (3.28 г, 67% выход), T_{пл} 263–264°C (бензол). ЯМР ¹H (CDCl₃): 8.58 (д.д., 3H, C⁸-H, ³J_{HH} 8.4 Гц, ⁴J_{PH} 4.5 Гц), 7.93 (д., 3H, C⁵-H, ³J_{HH} 8.1 Гц), 7.86 (д., 3H, C⁴-H, ³J_{HH} 7.2 Гц), 7.53 (д.д.д., 3H, C⁶-H, ³J_{HH} 6.9 Гц, ³J_{HH} 8.1 Гц, ⁴J_{HH} 1.2 Гц), 7.46 (д.д.д., 3H, C⁷-H, ³J_{HH} 8.4 Гц, ³J_{HH} 6.9 Гц, ⁴J_{HH} 1.4 Гц), 7.28 (т., 3H, C³-H, ³J_{HH} 7.2 Гц, ³J_{HH} 7.2 Гц), 7.00 (д.д.д., 3H, C²-H, ³J_{HH} 7.2 Гц, ³J_{PH} 4.9 Гц, ⁴J_{HH} 1.0 Гц). ЯМР ¹³C (CDCl₃): 135.8 (д., ²J_{PC} 23.4 Гц, C⁹), 133.7 (д., ³J_{PC} 4.7 Гц, C¹⁰), 133.5 (C²), 132.9 (д., ¹J_{PC} 11.3 Гц, C¹), 129.7 (C⁴), 128.8 (C⁵), 126.7 (C⁸), 126.5 (C⁷), 126.1 (C⁶), 125.9 (C³). ЯМР ³¹P (CDCl₃): –32.60 м.д. ИК (KBr): 3046, 3007, 2939, 1950, 1831, 1642, 1623, 1592, 1499, 1457, 1381, 1326, 1254, 1201, 1175, 1129, 1051, 1019, 983, 918, 861, 797, 773, 735, 660, 624, 555, 523, 442 см⁻¹. Элементный анализ: рассчитано для (%) C₃₀H₂₁P: C 87.36, H 5.13, найдено: C 87.07, H 5.24.



Три(2-нафтил)фосфин (2g). Белый порошок, (2.93 г, 60%, выход), T_{пл} 225-227°C (гексан). ЯМР ¹H (CDCl₃): 7.49-7.56 (м., 9 H, H-3, 6, 7), 7.78 (д., 3 H, ³J_{HH} 7.9 Гц, H-8), 7.84 (д., 3 H, ³J_{HH} 8.4 Гц, H-4), 7.86 (д., 3 H, ³J_{HH} 8.1 Гц, H-5), 7.96 (д., 3 H, ²J_{PH} 8.8 Гц, H-1). ЯМР ¹³C (CDCl₃): 126.3 (C-7), 126.7 (C-6), 127.7 (C-5), 128.1 (д., ³J_{PC} 6.8 Гц, C-4), 128.1 (C-8), 130.1 (д., ²J_{PC} 17.5 Гц, C-3), 133.3 (д., ³J_{PC} 8.2 Гц, C-9), 133.4 (C-10), 134.3 (д., ²J_{PC} 22.3 Гц, C-1), 134.5 (д., ¹J_{PC} 11.0 Гц, C-2). ЯМР ³¹P (CDCl₃): –2.86 м.д. ИК (KBr): 3044, 1954, 1921, 1585, 1495, 1336, 1268, 1238, 1194, 1130, 1070, 1013, 949, 897, 857, 815, 744, 641, 516, 473 см⁻¹. Элементный анализ: рассчитано для (%) C₃₀H₂₁P: C 87.36, H 5.13, найдено: C 87.24, H 5.08.

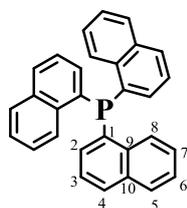
5.4.2.5. Получение три(1-нафтил)фосфина из 1-бромнафталина и красного фосфора в системе KOH/DMSO

а. Смесь красного фосфора (3.10 г, 0.1 моль), 1-бромнафталина (**33m**) (10.87 г, 52.49 ммоль), KOH·0.5H₂O (10.40 г, 0.16 моль), H₂O (4 мл) и ДМСО (40 мл) интенсивно перемешивали при 47-50°C в течение 2.5 ч. Затем температуру повысили до 70°C и смесь дополнительно перемешивали в течение 30 мин. Суспензию разбавляли водой (50 мл) и экстрагировали толуолом (3 × 70 мл). Объединенные органические экстракты промывали 5% раствором KCl (3

× 20 мл) и упаривали при пониженном давлении. Жидкий остаток нагревали при давлении 2 Торр (масляная баня 90°C) и возгоняли 1.1 г (выход 27%) нафталина. Последний идентифицирован методами ЯМР ^1H , ^{13}C и масс-спектрометрии (M^+ 128). После удаления нафталина, приготовленный сырой продукт выдерживали 24 ч при 0 - 5°C, выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали эфиром и сушили в вакууме, и получали 0.25 г три(1-нафтил)фосфина (**34f**). Фильтрат фракционировали в вакууме (2 мм.рт.ст., масляная баня, 125°C) для извлечения 4.9 г (конверсия 55%) непрореагировавшего 1-бромнафталина ($[\text{MН}]^+$ с m/z 206). Неперегоняемый восковой продукт (0.3 г) растворяли в 10 мл бензола и повторно осаждали в гексане (30 мл). Осадок отфильтровывали, промывали гексаном и сушили в вакууме, получая 0.15 г фосфина **34f**. Таким образом, общий выход фосфина **34f** составлял 0.4 г (10%, рассчитан с учетом конверсии **33m**). Фосфин **34f** плохо растворим во многих широко используемых лабораторных органических растворителях, поэтому его перекристаллизовывали из большого объема бензола (150 мл).

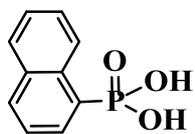
Водный слой подкисляли 35% водной HCl до pH 4-5 (для нейтрализации 1-NpP(O)(OK)_2) и экстрагировали хлороформом (3 × 20 мл). Объединенные экстракты хлороформа промывали рассолом (3 × 15 мл), сушили над CaCl_2 . Растворитель удаляли, а остаток промывали гексаном (5 × 5 мл). Гексан удаляли и остаток сушили в вакууме, получая 0.2 г (3%) 1-нафтилфосфоновой кислоты **37**.

б. При микроволновом облучении: смесь красного фосфора (3.10 г, 0.1 моль), 1-бромнафталина (**33m**) (10.87 г, 52.49 ммоль), $\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (10.40 г, 0.18 моль), H_2O (4 мл) и ДМСО (35 мл) облучали (600 Вт) в течение 6 мин. Реакционную смесь обрабатывали описанным выше протоколом (метод а), получая 0.85 г (25%) фосфина **34f** и нафталина (1.72 г, выход 26%). Конверсия исходного бромида **33m** составила 47%.

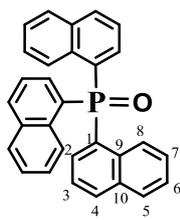


Три(1-нафтил)фосфин (**34f**), светло-зеленоватый кристаллический порошок, $T_{\text{пл}}$ 280-282°C (ДМСО). (Лит. 278-280^[527-530]) ЯМР ^1H (ДМСО- d_6): 6.81 (дд, 3H, 3-H, 3J 5.7, 4J 5.7), 7.33 (дд, 3H, 2-H, 3J 7.5, 3J 7.5), 7.49 и 7.53 (м, 6H, 6,7-H), 7.95 и 7.98 (д, 6H, 4,5-H, 3J 8.2), 8.36 (ддд, 3H, 8-H, 3J 8.0, 4J 4.5, 4J 0.5); ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6): 125.97, 126.26, 126.77, 127.76, 128.97, 129.97, 131.96 (д, 3J 10.7), 132.89, 133.31 (д, 3J 5.0), 135.00 (д, 3J 23.63); ЯМР ^{31}P (ДМСО- d_6): -33.90 м.д. ИК (KBr): 760, 795 ($\delta=\text{CH}, \text{C}=\text{C}$), 1320, 1380, 1500, 1550, 1585, 1610 ($\nu=\text{C}=\text{C}$), 3040, 3070 ($\nu=\text{CH}$) cm^{-1} . Элементный анализ подсчитанный для $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{P}$: С, 81.31; Н, 9.95; Р, 8.74. Найдено: С, 81.47; Н, 10.03; Р, 8.81. Растворимость падает в ряду: ДМСО, 1,4-диоксан, хлороформ, дихлорметан, бензол, эфир. Не растворим: этанол, ацетон, вода. Три(1-нафтил)фосфин при обычных условиях в темноте устойчив к окислению воздухом, однако он медленно окисляется кислородом воздуха (вероятно

синглетным кислородом) если оставить его при дневном свете. Также мы заметили, что три(1-нафтил)фосфиноксид при очень долгом стоянии также способен дальше окисляться на свету кислородом воздуха с разрывом С-С связи, давая разные фосфинаты и фосфаты [1645].



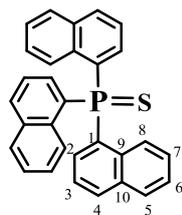
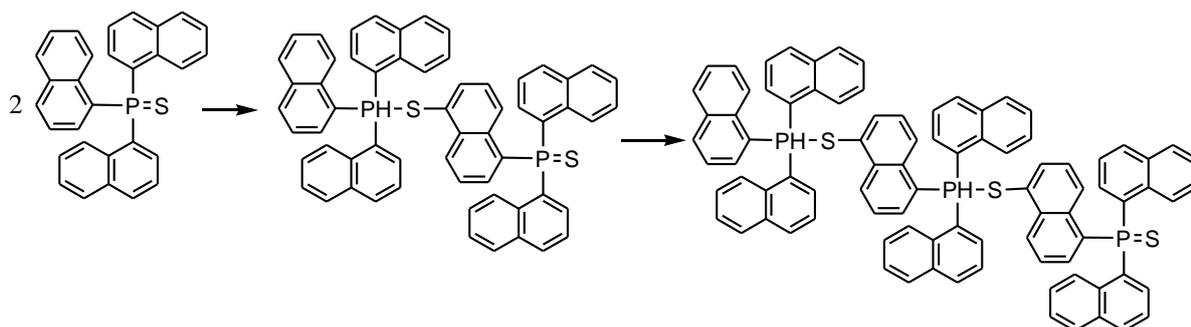
1-Нафтилфосфоновая кислота (37), Светло-желтый порошок. $T_{пл}$ 204-206°C (бензол) (Лит. 205°C [1646]). ЯМР 1H ($CDCl_3$): 6.35 (м, 2H, OH), 7.30 (м, 1H, 6-H), 7.41-7.35 (м, 1H, 3-H), 7.50 (м, 1H, 7-H), 7.78 (д, 1H, 5-H, $J_{HH} = 5.2$ Гц), 7.89 (д, 1H, 4-H, $J_{HH} = 7.2$ Гц), 8.16 (д.д., 1H, 2-H, $J_{PH} = 15$ Гц, $J_{HH} = 5.8$ Гц), 8.50 (д, 1H, 8-H, $J_{HH} = 7.8$ Гц). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 124.51 (д, C^8 , $J = 14.7$ Гц), 126.03 (с), 126.62 (д, C^4 , $J = 3.7$ Гц), 127.20 (д, $J = 31.7$ Гц), 128.59 (д, $J = 8.8$ Гц), 132.66 (д, $J = 10.3$ Гц), 132.68 (д, C^1 , $J = 130.5$ Гц), 133.10 (с), 133.13 (д, $J = 22.8$ Гц), 133.50 (д, C^{10} , $J = 9.0$ Гц). ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): 35.50. ИК (KBr): 470 ($\delta^{ас}CPO$), 550 (δPO_2), 670 ($\delta=CC$), 750, 780 ($\gamma=CH$, $\delta=CH$, $C=C$), 830 ($\delta^{ас}CH$), 920, 940 (γOH), 985 ($\nu^s PO_2$, PO_3), 1110, 1150, 1170, 1200 (уш., $\nu P=O$, $\nu^{ас} PO_2$, PO_3), 1320, 1350, 1420 ($\delta CH, CH_2$), 1450, 1500, 1550, 1585, 1610 ($\nu C=C$), 1700, 2260, 2520 (νOH), 2850, 2900, 3040 ($\nu=CH$) cm^{-1} . Элементный анализ подсчитанный для $C_{10}H_9O_3P$: С, 57.70; Н, 4.36; Р, 14.88. Найдено: С, 59.07; Н, 4.95; Р, 14.61.



Три(1-нафтил)фосфиноксид (41a), порошок белого цвета, $T_{пл}$ 335-336°C (толуол). ЯМР 1H ($CDCl_3$): 7.21-7.27 (м, 2H), 7.45 (t, 1H), 7.52 (t, 1H), 7.92 (d, $J = 7.8$ Гц), 8.01 (d, $J = 7.8$ Гц), 8.92 (d, H^8); ЯМР 1H ($DMSO-d_6$): 7.12 (дд, 1-H, H^2 , $^3J_{PH} = 15.8$ Гц, $^3J_{HH} = 6.8$ Гц), 7.44 (дд, 1H, H^3 , $^3J_{HH} = 6.8$ и 8.0 Гц), 7.52 (дд, 1H, H^6 , $^3J_{HH} = 8.3$ и 7.1 Гц), 7.61 (дд, 1H, H^7 , $^3J_{HH} = 7.1$ и 7.9 Гц), 8.09 (д, 1H, H^8 , $^3J_{HH} = 7.9$ Гц), 8.20 (д, 1H, H^4 , $^3J_{HH} = 8.0$ Гц), 8.78 (д, 1H, H^5 , $^3J_{HH} = 8.0$ Гц). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 134.21, 133.76, 133.64, 133.28, 128.84, 128.57 (д, $J = 51.1$ Гц, C^1), 128.44, 127.49, 126.63, 124.52 и 124.38; ЯМР ^{13}C ($DMSO-d_6$): 124.30 (C^3 , $^3J_{PC} = 14.0$ Гц), 126.18 (C^7), 126.67 (C^6), 127.03 (C^5 , $^4J_{PC} = 4.7$ Гц), 128.67 (C^8), 128.53 (C^1 , $^1J_{PC} = 101.9$ Гц), 132.76 (C^2 , $^2J_{PC} = 11.9$ Гц), 132.89 (C^4 , $^4J_{PC} = 2.6$ Гц), 133.46 (C^{10} , $^3J_{PC} = 14.4$ Гц), 133.47 (C^9 , $^2J_{PC} = 2$ Гц); ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): 40.94; ИК спектр (KBr): 476, 527, 562, 673, 740 (пл.), 775 (с.), 801 (с.), 831, 986, 1023, 1087, 1168 (оч.с., $\nu P=O$), 1211, 1330, 1388, 1456, 1502 (с.), 1589, 1619, 1643 (пл.), 1723, 1839, 1899, 1952, 2859, 2923, 3010 (пл.), 3050, 3741 cm^{-1} . Чрезвычайно плохо растворим в большинстве общих органических растворителей по убыванию (CH_2Cl_2 , 1,4-диоксан, ТГФ, ацетон). Ограниченно растворим в горячих (в порядке возрастания): PhMe, EtOAc, $CHCl_3$; лучше растворим в горячих BuOAc, 1,2-дихлорэтано, MeCN, DMSO, NMP и HMPA (особенно при диспергировании УЗ), но по охлаждению может выкристаллизовываться; хорошо растворим в теплом Анизоле и в кипящей лед. CH_3COOH , но по охлаждению высаживается.

5.4.2.6. Взаимодействие три(1-нафтил)фосфина с элементарной серой и селеном

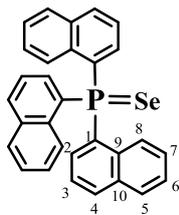
Осернять три(1-нафтил)фосфин следует строго эквимольным количеством серы в низко кипящих растворителях, типа MeOH, ТГФ. Поскольку при нагревании $\text{Np}_3\text{P}=\text{S}$ (попытка перекристаллизации в ${}^i\text{PrOH}$) плавится и способен полиароматизироваться - сшиваться серой, приобретая более желтую окраску. По консистенции такое вещество напоминает расплавленную серу ($T_{\text{пл}}$ 92-102°C), кот при остывании на воздухе становился хрупкой массой, при растирании которой в ступке получали ярко-желтый порошок. В ИК полоса $\nu(\text{P}=\text{S})$ 683 cm^{-1} уменьшается в 2 раза по сравнению с оригинальным чистым $\text{Np}_3\text{P}=\text{S}$. Остальные линии уширяются и немного сдвигаются, появляется широкая полоса при 743 cm^{-1} , отнесенная к $\nu(\text{C}-\text{S})$. ${}^{31}\text{P}(\text{CDCl}_3)$: 42.51 становится очень щепленным, как будто состоит из нескольких сигналов, а в области 172.3 м.д. появляется небольшой пик. При попытке плавления, уже при 110°C чувствуется резкий запах, далее вещество при 135°C начинает обугливаться. На хроматограмме появляется как минимум 3-4 близкорасположенных пика.



Три(1-нафтил)фосфинсульфид (**41b**), порошок желтого цвета, $T_{\text{пл}}$ 232-234°C (бензол). ЯМР ${}^1\text{H}$ (CDCl_3): 7.30-7.34 (m, 1H), 7.36-7.39 (m, 1H), 7.44-7.47 (m, 2H), 7.89 (d, $J = 7.8$ Гц), 8.02 (d, $J = 7.8$ Гц), 8.73 (m, H^8); ЯМР ${}^{13}\text{C}$ (CDCl_3): 133.94 (d, $J = 9.1$ Гц), 133.72 (d, $J = 9.9$ Гц), 133.09 s, 132.61 (d, $J = 8.6$ Гц), 128.76 s, 127.48 (d, $J = 3.9$ Гц), 127.40 (d, $J = 82.3$ Гц), 126.13 s, 125.96 s, 124.21 (d, $J = 14.7$ Гц). ЯМР

${}^{31}\text{P}$ (CDCl_3): 42.50 м.д.; ИК спектр (KBr): 456, 467, 529, 618, 633, 669, 683 (ср., $\nu\text{P}=\text{S}$), 733, 774, 801, 826, 978, 1026, 1143, 1209, 1264, 1331, 1361, 1388, 1504, 1564, 1590, 1617, 1637, 2969, 3005, 3018, 3054, 3075 cm^{-1} . УФ-вид. (MeCN, 1 см): 224, 285 (сл.пл.), 295 (сл.), 310 (сл.пл.), 322 (сл.пл.). Ограниченно растворим в бензоле, ацетоне, эфире. Хорошо растворим в CHCl_3 , дихлорметане и DMSO. Не растворим: этанол, вода.

Три(1-нафтил)фосфинселенид получали окислением три(1-нафтил)фосфина серым селеном в MeOH при комнатной температуре.



Три(1-нафтил)фосфинселенид (41с), порошок светло-желтого цвета, $T_{пл}$ 274–275⁰С (*гексан*). ЯМР ¹Н (CDCl₃): 7.35–7.40 (м, 2 Н, 3-Н и 6-Н), 7.46 (дд, 1 Н, ³ $J_{HH} = 7.7$ Гц и ³ $J_{HH} = 6.8$ Гц, 7-Н), 7.90 (д, 1 Н, ³ $J_{HH} = 7.7$ Гц, 8-Н), 7.94 (уш.с, 1 Н, 2-Н), 8.03 (д, 1 Н, ³ $J_{HH} = 7.8$ Гц, 4-Н), 8.80 (уш.с, 1 Н, 5-Н). ЯМР ¹³С (CDCl₃): 124.59 (д, ³ $J_{PC} = 14.8$ Гц, 3-С), 126.31 (6-С), 126.42 (7-С), 128.10 (5-С), 128.98 (д, ³ $J_{PC} = 1.4$ Гц, 8-С), 133.12 (д, ³ $J_{PC} = 8.2$ Гц, 10-С), 133.43 (д, ⁴ $J_{PC} = 3.0$ Гц, 4-С), 134.48 (д, ² $J_{PC} = 9.0$ Гц, 9-С). ЯМР ³¹Р (CDCl₃): 25.65. ИК (KBr): 3050, 2926, 1955, 1838, 1620, 1501, 1455, 1363, 1328, 1262, 1208, 1142, 1024, 976, 910, 722, 730, 663, 571, 498, 458 см⁻¹. Элементный анализ: вычислено для (%) C₃₀H₂₁PSe: С, 73.32; Н, 4.31; Р, 6.30; Se, 16.07. Найдено: С, 73.29; Н, 4.30; Р, 6.26; Se, 15.87. Растворим: хлороформ, хлористый метилен, ДМСО, не растворим в воде.

5.5. Фосфорилирование алкенов элементарным фосфором в суперосновных системах типа МОН/ПАКР

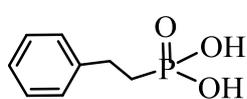
5.5.1. Фосфорилирование терминальных алкенов

5.5.1.1. Фосфорилирование стирола элементарным фосфором в системе КОН/DMSO

5.5.1.1.1. Реакция белого фосфора со стиролом при 45–50⁰С.

К смеси 1.49 г белого фосфора, 3.3 г стирола, 2.3 мл воды в 30 мл ДМСО добавляли 5.4 г растертого КОН. Реакционную смесь перемешивали 4 ч при 45–50⁰С, разбавляли водой, экстрагировали последовательно эфиром и хлороформом. Эфирные вытяжки промывали водой, сушили поташом, эфир отгоняли, остаток сушили в вакууме. Получили 0.8 г продукта, содержащего, по данным спектра ЯМР ¹Н и ³¹Р 75% вторичного фосфиноксида **50** и 25% третичного фосфиноксида **49**. Хлороформный экстракт сушили поташом, хлороформ и ДМСО отгоняли при пониженном давлении, получили 1.54 г продукта, содержащего по данным спектра ЯМР ¹Н и ³¹Р 46% вторичного фосфиноксида **50** и 54% третичного фосфиноксида **49**. Выход фосфиноксидов **50** и **49**: 1.31 г (32%) и 1.03 г (27%).

Водный слой обрабатывали 30%-ным водным раствором HCl до pH 4–5, экстрагировали хлороформом, хлороформные вытяжки сушили хлористым кальцием, хлороформ отгоняли, остаток сушили в вакууме, получили 1.41 г (24%) фосфоновой кислоты **51**.



2-Фенилэтилфосфоновая кислота (51), $T_{пл}$ 153–154⁰С. Спектр ЯМР ¹Н (D₂O): 1.86 м (2Н, CH₂Ph), 2.80 м (2Н, CH₂P), 7.30–7.56 м (5Н, Ph), 13.30 с (2Н, POH). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃): 30.28 д (C², ² $J_{PC} = 56.5$), 30.94 д (C¹, ¹ $J_{PC} = 89.7$), 126.28 C_p,

128.09 C_m, 128.58 C_o, 141.10 д (C_i, ³J_{PC} 15.5). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): 55.6 м. д. ИК (пленка): 3085, 3062, 3006, 3027, 2926 (νCH₂^{as}), 2866, 2632 (ш., νOH^{as}), 2317 и 2153 (ш., комб. РОН), 1713 и 1679 (с.уш., O=P-OH), 1602, 1563, 1497 (с), 1454 (с.) и 1405 (ср., δCH₂), 1304, 1274, 1220 (ср., δPO₂^{as}), 1157 и 1071 (с.уш., νP=O, δOH), 977 (с.уш., νP-O, δPO₂^{sym}), 860, 788, 752 (с., νPC), 699 (с.), 583 (сл, δPO), 497, 448 (с.уш δCCC) см⁻¹. Найдено, %: С 51.47; Н 6.29; Р 16.10. С₈Н₁₁О₃Р. Вычислено, %: С 51.62; Н 5.96; Р 16.64.

Окисление 2-фенилэтил-Н-фосфиновой кислоты системой Н₂О₂/ННО₃. Оказалось, что перед обычными окислителями 2-фенилэтил-Н-фосфиновая кислота (**53**) устойчива. В тоже время при нагревании (50°C) ее в системе Н₂О₂/ННО₃ (конц). (1:1) в небольшом количестве ЕтОН за 24 ч приводит к более глубокому окислению первой. После удаления в вакууме ЕтОН, воды, ННО₃, остаток экстрагировали бензолом. Образующийся мазеподобный оранжево-коричневый продукт (2 г) растворяли в СНCl₃ – при этом выпадал белый порошок, который отделяли и сушили, получив 1.5 г протонированной комплексной кислоты предположительно состава [PhCH₂CH₂P⁺(ОН)₃]NO₃⁻, прекрасно растворимой в воде (при 40°C) и плохо в СНCl₃ в отличие от фосфиновой **53** и фосфоновой **51** кислот. В ИК спектре присутствует характерная для фосфиновых и фосфоновых кислот широкая горбатость (2773 и 2302 см⁻¹), и слабая третья полоса при 1635 (νP-OH), но отсутствует характерная сильная полоса νP=O в области 1150 см⁻¹, но есть довольно сильная двуглавая полоса 1045 и 1018 и (νP-O, δPO₂^{as}) и 950 (δOH, δPO₂^{sym}), что наводит на структуру строения: [PhCH₂CH₂P⁺(ОН)₃]NO₃⁻. ИК (KBr): 3005, 2930, 2868, 2773 (ш., νOH^{as}), 2302 (ш., РОН комб.), 1635 1603, 1490, 1457, 1404, 1343, 1236 (ср.), 1133 (сл.), 1045 и 1018 (оч.с., νP-O, δPO₂^{as}), 950 (оч.с., δOH, δPO₂^{sym}), 743 и 730 (νP-C), 702 (с., δCH₂), 581 (сл.), 513, 491 (ср.), 449 (с., δCCC). ЯМР ¹H (D₂O): 1,98 (м., CH₂P), 2.82 (м., CH₂Ph), 4.68 (H₂O), 5.36 (HNO₃), 7.26-7.30 (м., Ph), 13.27 (с. ОН); ЯМР ¹³C (D₂O): 27.98 (д., CH₂P, J = 47.6 Гц), 29.07 (с., CH₂Ph), 53.72, 126.23 (с., p-C-Ph), 128.00 (с., m-C-Ph), 128.60 (с., o-C-Ph), 141.51 (д., i-C-Ph, J_{PC} = 16.9 Гц); ЯМР ³¹P (D₂O): 30.42 с.; ЯМР ³¹P (CDCl₃): 35.83 с.

5.5.1.1.2. Реакция красного фосфора со стиролом при 45–50°C.

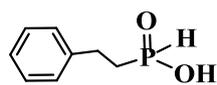
К смеси 1.49 г красного фосфора, 3.33 г стирола, 2.3 мл воды в 30 мл ДМСО добавляли 5.4 г растертого КОН. Реакционную смесь перемешивали 4 ч при 45–50°C, разбавляли водой, отфильтровывали непрореагировавший фосфор, промывали на фильтре водой до нейтральной реакции, сушили его на воздухе, возвращали 0.73 г (конверсия 50%) фосфора. Фильтрат экстрагировали последовательно эфиром и хлороформом. Эфирные вытяжки промывали водой, сушили поташом, эфир отгоняли, остаток сушили в вакууме. Получили 0.83 г продукта, содержащего, по данным спектра ЯМР ¹H и ³¹P 18% вторичного фосфинооксида **50** и 82%

третичного фосфиноксида **49**. Хлороформный экстракт сушили поташом, хлороформ и ДМСО отгоняли при пониженном давлении, получили 0.19 г продукта, содержащего по данным спектра ЯМР ^1H и ^{31}P 69% вторичного фосфиноксида **50** и 31% третичного фосфиноксида **49**.

Водный слой обрабатывали 30%-ным водным раствором HCl до pH 4–5, экстрагировали хлороформом, хлороформные вытяжки сушили хлористым кальцием, хлороформ отгоняли, остаток сушили в вакууме, получили 0.28 г продукта, содержащего по данным спектра ЯМР ^1H и ^{31}P 53% вторичного фосфиноксида **50** и 47% фосфоновой кислоты **51**. Выход продуктов **50**: 0.44 г (11%), **49**: 0.74 г (18%) и **51**: 0.13 г (2%), соответственно.

5.5.1.1.3. Реакция стирола с красным фосфором при микроволновом содействии

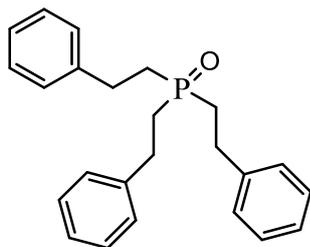
Смесь 3.1 г красного фосфора, 10.87 г стирола, 0.1 г гидрохинона, 10 г KOH , 1.5 мл воды и 40 мл ДМСО облучали в микроволновой печи (бытовая микроволновая печь марки LG Electronics Bs. MS-192A, мощность 600 Вт) в течение 4 мин. Реакционную смесь охлаждали, разбавляли водой, экстрагировали бензолом, бензольные вытяжки мыли водой, сушили поташом, растворители и непрореагировавший стирол отгоняли в вакууме. Возвращали 1.27 г (конверсия 88%) стирола. Остаток сушили в вакууме, получили 10 г третичного фосфиноксида **49** (выход 80%). Водный слой подкисляли HCl до pH 5, экстрагировали хлороформом, хлороформные вытяжки сушили хлоридом кальция, хлороформ отгоняли, получили 0.45 г продукта, содержащего по данным спектра ЯМР ^1H и ^{31}P 27% фенилэтил-Н-фосфиновой кислоты (**53**) и 73% бис(2-фенилэтил)фосфиновой кислоты (**52**). Выход кислот: 1 и 2%, соответственно.



2-Фенилэтилфосфиновая кислота (**53**). ЯМР ^1H (CDCl_3): 2.09 (CH_2P), 2.92 (CH_2Ph), 7.09 (д., J_{PH} 546 Гц), 7.19–7.29 (м., Ph), 11.04 (с.уш., OH); ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 35.87 (д., J_{PH} 546 Гц).



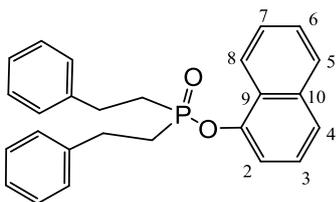
Бис(2-фенилэтил)фосфиновая кислота (**52**). ЯМР ^1H (CDCl_3): 2.02 (м, CH_2P), 2.94 (м, CH_2Ph), 7.15–7.28 (м, Ph), 9.55 (уш.с., OH); ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 58.13 с.; ИК (KBr): 3087, 3061, 3028, 2950, 2907, 2855, 2601 (ш., νOH^{A}), 2281 (ш., νOH^{B}), 1627 (ш., νOH^{C}), 1603 (узкая), 1498 (ср.), 1453 (ср.), 1435 (сл.), 1222 (с.), 1194 (сл.пл.), 1138 (оч.с.уш., $\nu\text{P}=\text{O}$), 1079 (сл.пл.), 1016, 985 (сл.пл., δOH), 966 (ср.), 933 (с.), 848 (с.), 791, 751 (с.), 734 (сл.пл.), 700, 586 (ср.), 562, 504, 483, 464 (с.), 445 (ср.) cm^{-1} . Хорошо растворима в толуоле, бензоле, хлороформе, дихлорметане. Очень плохо растворима в воде.



Трис[2-фенилэтил]фосфиноксид (49). Порошок белого цвета. $T_{пл}$ 157°C (гексан). ЯМР 1H ($CDCl_3$): 2.04 (m, 6 H, CH_2P), 2.86 (m, 6 H, CH_2Ph), 7.21 (m, 15 H, Ph). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 28.57 (d, $^2J_{CP} = 2.7$ Гц, $\underline{C}H_2Ph$), 32.84 (d, $^1J_{CP} = 47.9$ Гц, CH_2P), 126.52 (*p*- C_{Ph}), 128.19 (*o*- C_{Ph}), 128.68 (*m*- C_{Ph}), 140.52 (d, $^3J_{CP} = 13.4$ Гц, *i*- C_{Ph}). ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): 45.19 м.д. ИК (KBr): 1159 ($\nu_{P=O}$) cm^{-1} . Элементный анализ: рассчитано для $C_{24}H_{27}OP$: C, 79.56; H, 7.46; P, 8.56. Найдено: C, 78.4; H, 7.69; P, 8.20. Растворим в хлороформе, ацетоне, бензоле, толуоле; мало растворим в спирте; не растворим в воде, диэтиловом и петролейном эфире.

5.5.1.1.4. Взаимодействие бис(2-фенилэтил)фосфиновой кислоты с 1-метоксинафталином.

Кислоту (10 мг) растворяли в 1-метоксинафталине (1 мл) и нагревали до 270°C в течение 1 ч под действием микроволнового излучения в виале прибора Anthon Paar. Затем избыток 1-метоксинафталина отгоняли, а остаток очищали колоночной хроматографией (элюент EtOAc/PhMe 1:1). Получали коричневую жидкость.



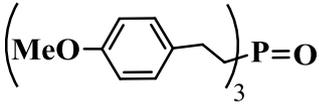
Нафтален-1-ил-ди(2-фенилэтил)фосфинат. Б/ц жидкость, выход 76%. ЯМР 1H ($CDCl_3$): 2.18-2.26 (м, CH_2P), 3.0 (м, CH_2Ph), 7.10 (д,), 7,18 (т,); ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 28.12 с ($PhCH_2$), 30.31 (д, CH_2P , J 81.1 Гц), 115,75 (д, C^2 J 3.5 Гц), 121.27 (C^4), 124.65 (C^3), 125.28 (C^9), 125.79 (C^7), 126.37 (C^5), 126.54 (*p*-Ph), 126.62 (C^6), 128.06 (*o*-Ph), 128.68 (*m*-Ph), 134.90 (C^{10}), 140.45 (д, *i*-Ph J_{PC} 14.6 Гц), 146.87 (д, C^1 J_{PC} 9.2 Гц); ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): 56.31 с. Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$, %): 400 (35) $[M]^+$, 295 (15) $[M - PhCH_2CH_2]$, 274 (5) $[R_2P(O)O + 1]$, 257 (10) $[R_2P(O)^+]$, 192 (60) $[NpOPO+2]$, 170 (25), 144 (60) $[NpOH]$, 127 (15) $[Np^+]$, 91 (100) $[PhCH_2^+]$.

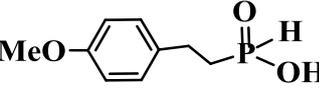
5.5.1.2. Фосфорилирование 4-метоксистирила красным фосфором в системе KOH/DMSO

5.5.1.2.1. Реакция красного фосфора с 4-метоксистирилом при конвекционном нагреве

Смесь красного фосфора (11 ммоль), 4-метоксистирила (13.3 ммоль), KOH·0.5H₂O (13 ммоль), воды (0.07 мл), ДМСО (15 мл) и гидрохинона (0.01 г) перемешивали в течение 3 ч при 130°C, разбавляют 25 мл воды и экстрагируют $CHCl_3$ (3×20 мл). Хлороформный экстракт промывали 10% водным раствором KCl (3×15 мл) и сушили над K_2CO_3 . Растворитель и непрореагировавший 4-метоксистирил (1.02 г, конверсия 43%) удаляли при пониженном

давлении. Остаток промывали гексаном (3 мл), сушили в вакууме и получали 0.27 г (30%) фосфиноксида **64**. Водный слой подкисляли 35%-ным водным HCl до pH = 4-5 (для нейтрализации 4-MeOC₆H₄CH₂CH₂PH(O)OK) и экстрагировали хлороформом (3×20 мл). Хлороформный экстракт промывали водой (3×15 мл), сушили над CaCl₂, растворитель удаляли и остаток сушили в вакууме, получая 0.11 г (10%) фосфиновой кислоты **65**.

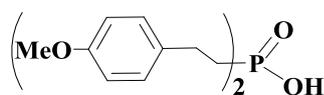

 Трис[2-(4-метоксифенил)этил]фосфиноксид (**64**), белый порошок, 1.04 г (выход 85%), $T_{пл} = 129-131^\circ\text{C}$ (гексан). ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.92-2.00 (m, 6H, CH₂P), 2.79-2.86 (m, 6H, CH₂C₆H₄), 3.76 (m, 9H, OMe), 6.86-7.06 и 7.06-7.08 (m, 12H, C₆H₄); ЯМР ¹³C (CDCl₃): 26.91 (CH₂C₆H₄), 31.40 (d, ¹J_{PC} = 61.5 Гц, CH₂P), 55.28 (Me), 114.10 (C-oC₆H₄), 129.02 (C-mC₆H₄), 132.75 (d, ³J_{PC} = 12.4 Гц, C-iC₆H₄), 158.56 (C-pC₆H₄); ЯМР ³¹P (CDCl₃): 47.01. ИК (KBr): 3058, 3016, 2955, 2932, 2908, 2870, 2836, 1610, 1583, 1512, 1461, 1440, 1301, 1273, 1180, 1161, 1129, 1099, 1033, 948, 851, 832, 817, 788, 751, 722, 661, 637, 541, 525, 469 см⁻¹. Элементный анализ: рассчитано для C₂₇H₃₃O₄P: C, 71.66; H, 7.35; P, 6.84. Найдено: C, 71.57; H, 7.33; P, 6.70.


 2-(4-Метоксифенил)этилфосфиновая кислота (**65**), белый кристаллический порошок, 0.11 г (выход 10%), $T_{пл} = 229-232^\circ\text{C}$ (EtOH). ЯМР ¹H (D₂O), δ (м.д.), J (Гц): 1.80-1.88 (m, 2H, CH₂P), 2.75-2.82 (m, 2H, CH₂C₆H₄), 3.83 (s, 3H, OMe), 6.94 (d, 1H, ¹J_{PH} = 505.7 Гц, PH), 6.94 и 7.48 (m, 4H, C₆H₄), 8.02 (br. s, 1H, OH); ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ (м.д.), J (Гц): 25.94 (CH₂C₆H₄), 32.72 (d, ¹J_{PC} = 94.2 Гц, CH₂P), 54.95 (OMe), 113.80 (C-oC₆H₄), 129.01 (C-mC₆H₄), 134.27 (C-iC₆H₄), 147.61 (C-pC₆H₄); ЯМР ³¹P (D₂O), δ : 30.18 (d, ¹J_{PH} = 505.8 Гц); ИК (KBr): 3436, 2956, 2935, 2837, 2295, 2100, 2600, 1629, 1613, 1585, 1514, 1465, 1443, 1421, 1302, 1250, 1210, 1176, 1129, 1057, 1036, 938, 919, 903, 847, 817, 783, 736, 637, 620, 581, 549, 520, 490, 474, 442 см⁻¹. Элементный анализ: рассчитано для C₉H₁₃O₃P: C, 54.00; H, 6.55; P, 15.47. Найдено: C, 54.27; H, 6.73; P, 15.76.

5.5.1.2.2. Фосфорилирование 4-метоксистирола красным фосфором при микроволновом облучении

Смесь красного фосфора (11 ммоль), 4-метоксистирола (13,3 ммоль), 0.01 г гидрохинона, KOH·0.5H₂O (13 ммоль), воды (0.07 мл) и ДМСО (15 мл) облучали в микроволновой печи (600 W) при 180°C в течение 6 мин (реальное время действия магнетрона 3 мин). Реакционную смесь охлаждали и анализировали ЯМР ³¹P. Смесь содержала фосфиноксид **64** (47.01 м.д.) и фосфин **63d** (-28.13 м.д.) в соотношении 1 : 1. Смесь выдерживали на воздухе в течение 24 ч, разбавляли водой (25 мл). Непрореагировавший фосфор отфильтровывали и промывали водой (30 мл) до

нейтрального значения pH, сушили на воздухе, возвращали 0.104 г красного фосфора (конверсия 69%). Фильтрат экстрагировали CHCl_3 (3×25 мл), хлороформный экстракт промывали 20% водным раствором KCl (3×10 мл) и сушили над K_2CO_3 . Растворитель и непрореагировавший 4-метоксистирол (0.82 г, конверсия 64%) удаляли при пониженном давлении. Остаток (1.1 г) осаждали из CHCl_3 (5 мл) в гексан (40 мл), осадок сушили в вакууме и получали 1.04 г (85%) фосфинооксида **64**. Водный слой подкисляли 35% -ной водной HCl до pH 4-5 (для нейтрализации $(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{OK}$), экстрагируют хлороформом (3×20 мл). Хлороформный экстракт промывали водой (3×15 мл), сушили над CaCl_2 , растворитель удаляли и остаток сушили в вакууме, получая 0.1 г (7%) фосфиновой кислоты **66**.



Бис[2-(4-метоксифенил)этил]фосфиновая кислота (66). Белый кристаллический порошок, Выход 0.1 г (7%). $T_{\text{пл}}$ 237-241°C (EtOH). ЯМР ^1H (D_2O): 1.50-1.70 (m, 4H, CH_2P), 2.50-2.72 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 3.69 (s, 6H, OMe), 6.83 и 7.08 (m, 8H, C_6H_4), 7.87 (br. s, OH); ЯМР ^{13}C (D_2O): 27.64 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 31.68 (d, $^1J_{\text{PC}} = 80.1$ Гц, CH_2P), 55.43 (OMe), 114.02 (C-*o* C_6H_4), 129.36 (C-*m* C_6H_4), 135.34 (d, $^3J_{\text{PC}} = 14$ Гц, C-*i* C_6H_4), 157.15 (C-*p* C_6H_4); ЯМР ^{31}P (D_2O): 44.73; ИК (KBr): 3440, 2956, 2937, 2856, 2838, 2600, 2200, 1632, 1614, 1585, 1556, 1514, 1465, 1454, 1417, 1405, 1335, 1303, 1249, 1215, 1178, 1135, 1120, 1099, 1035, 938, 872, 853, 824, 785, 753, 699, 667, 636, 618, 558, 444 cm^{-1} . Элементный анализ: рассчитано для $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{P}$: C, 64.66; H, 6.93; P, 9.26. Найдено C, 64.57; H, 6.85; P, 9.47.

5.5.1.3. Фосфорилирование 4-*трет*-бутилстирола красным фосфором в системе KOH/DMSO

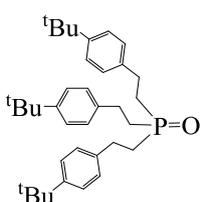
5.5.1.3.1. Реакция красного фосфора с 4-*трет*-бутилстиролом при конвекционном нагреве.

Раствор 4-*трет*-бутилстирола (4.7 г, 29.3 ммоль) в ДМСО (10 мл) добавляли по каплям в течение 40 мин к нагретой (90-95°C) суспензии красного фосфора (1 г, 32.3 ммоль), KOH·0.5H₂O (2.5 г, 44.6 ммоль), воды (0.38 мл), ДМСО (15 мл) и гидрохинона (0.03 г) при перемешивании. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч 20 мин при 99-100°C, затем разбавляли водой и экстрагировали бензолом (3×25 мл). Бензольный экстракт промывали 10%-ным раствором KCl (3×20 мл), сушили над K_2CO_3 и бензол удаляли. Остаток сушили в вакууме, получали 4.38 г смешанного продукта, содержащего (ЯМР ^{31}P) **59** (47.61 м.д.) и **61** (32.08 м.д., $^1J_{\text{P,H}}$ 452 Гц) в соотношении 10 : 1. Последний удаляли в виде $(4\text{-}^t\text{BuC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{OK}$ путем последовательной обработки продукта 35%- водным раствором H_2O_2 и водн. KOH). Эта процедура давала 4 г (выход 77%) **59**. Водный слой подкисляли 35%-ным раствором HCl до pH 4 и экстрагировали бензолом (2×20 мл). Бензольный экстракт промывали водой (2×10 мл),

сушили над CaCl_2 , удаляли растворитель и остаток сушили в вакууме, получая 1.15 г (выход 17%) *N*-фосфиновой кислоты **60** в виде бесцветного порошка, $T_{\text{пл}}$ 106-108°C (бензол). ЯМР ^1H (CDCl_3): 1.28 (s, 9H, CH_3), 2.08 (m, 2H, CH_2P), 2.87 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 7.10 (d, 1H, $^1J_{\text{P,H}} = 544.0$ Гц, PH), 7.11-7.30 (m, 4H, C_6H_4), 11.74 (s, 1H, OH); ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 26.35 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 31.27 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 91.7$ Гц, CH_2P), 31.34 (CH_3), 34.37 (CCH_3), 125.51 (C-*o*), 127.75 (C-*m*, C_6H_4), 137.28 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 15.9$ Гц, C-*i*), 149.28 (C-*p*); ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 36.73 (d, $^1J_{\text{P,H}} = 544$ Гц). ИК (KBr): 3030, 3022 (ν , $=\text{CH}_{\text{Ph}}$); 2950, 2900, 2860 (ν , CH); 2630 (ν , OH); 2370 (ν , PH); 2150, 1680 (ν , OH); 1506, 1450 (ν , $\text{C}=\text{C}_{\text{Ph}}$); 1463, 1430, 1390 (δ , CH_2); 1360, 1350, 1260, 1203 (δ , CH); 1190, 1170 (ν , $\text{P}=\text{O}$); 1098 (δ , CH_{Ph}); 950 (δ , OH); 816, 800 (δ , CH_{Ph}); 550 (ν , P-C) cm^{-1} . Элементный анализ: рассчитано для $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{P}$: C, 63.70; H, 8.46; P, 13.69%. Найдено: C, 63.75; H, 8.57; P, 13.47%.

5.5.1.3.2. Реакция красного фосфора с 4-трет-бутилстиролом в системе KOH/DMSO при микроволновом нагреве

При микроволновом облучении смесь красного фосфора (1 г, 32.3 ммоль), **4** (4.7 г, 29.3 ммоль), гидрохинона (0.03 г), $\text{KOH}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (2.5 г, 44.6 ммоль), воды (0.38 мл) и ДМСО (25 мл) облучали (600 Вт) в течение 6 мин (бытовая микроволновая печь, модель: Samsung M181DNR, максимальная мощность 850 Вт). Реакционную смесь охлаждали, разбавляли водой и экстрагировали бензолом (3×25 мл). Бензольный экстракт промывали 10%-ным раствором KCl (3×10 мл) и сушили над K_2CO_3 . Бензол и непрореагировавший 4-трет-бутилстирол (0.84 г, 82% превращения) удаляли в вакууме и остаток растирали с гексаном и сушили в вакууме, получая 4.26 г (82%) фосфиноксида **59** в виде бесцветного порошка.

 *Трис*[4-(трет-бутил)фенилэтил] фосфиноксид (**59**), $T_{\text{пл}}$ 145-146°C (бензол), ЯМР ^1H (CDCl_3): 1.31 (s, 27H, CH_3), 2.03-2.04 (m, 6H, CH_2P), 2.89-2.91 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 7.11-7.34 (m, 12H, C_6H_4); ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 27.31 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 30.15 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 62.3$ Гц, CH_2P), 31.40 (CH_3), 34.46 (CCH_3), 125.66 (C-*o*), 127.80 (C-*m*), 137.86 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 12.7$ Гц, C-*i*), 149.48 (C-*p*); ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 47.21. ИК (KBr): 3090, 3050, 3012 (ν , $=\text{CH}_{\text{Ph}}$); 2949, 2900, 2855 (ν , CH); 1510 (ν , $\text{C}=\text{C}_{\text{Ph}}$); 1463, 1390 (δ , CH_2); 1360, 1270, 1220 (δ , CH); 1150 (ν , P-H); 1100, 1010, 990, 930, 910 (δ , CH_{Ph}); 835, 817, 800 (δ , CH_2), 770, 726, 559 (ν , P-C) cm^{-1} . Элементный анализ: рассчитано для $\text{C}_{36}\text{H}_{51}\text{OP}$: C, 81.46; H, 9.69; P, 5.84%. Найдено: C, 81.57; H, 9.73; P, 5.81%.

5.5.1.3.3. Конкурентная реакция между стиролом и 4-*трет*-бутилстиролом

Реакция проводилась также как и в 5.5.1.3.1. Условия реакции: 70-75°C, 1 час; красный фосфор (1 г, 32.3 ммоль), КОН (3.3 г, 59.5 ммоль), вода (1.4 мл), стирол (1.3 г, 12.5 ммоль) и 4-*трет*-бутилстирол (2 г, 12.5 ммоль), гидрохинон (0.03 г), PhMe (1 г, как стандарт) и ДМСО (25 мл). Конверсия стиролов определялась с помощью ГЖХ. Относительное содержание вторичных **50**, **61** и смешанного $(\text{PhCH}_2\text{CH}_2)(^t\text{BuC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{P}(\text{O})\text{H}$ и третичного **49** фосфиноксидов в реакционной смеси определяли с помощью ЯМР ^{31}P с использованием стандартных образцов.

5.5.1.4. Фосфорилирование 4-хлорстирола в системе КОН/DMSO

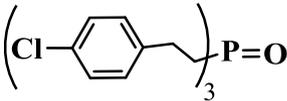
5.5.1.4.1. Реакция красного фосфора с 4-хлорстиролом при конвекционном нагреве

Смесь красного фосфора (0.2171 г, 7.0 ммоль), 4-хлорстирола (1.001 г, 7.25 ммоль), растертого $\text{KOH}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (0.702 г, 10.7 ммоль), 10 мл ДМСО, 0.11 мл H_2O и гидрохинона (0.007 г) интенсивно перемешивали при 95°C в течение 1.5 ч. Реакционную смесь охлаждали, разбавляли водой (15 мл) и экстрагировали бензолом (3×15 мл). Бензольные вытяжки мыли 0.5 М водным раствором KCl (3×10 мл), сушили поташом, бензол отгоняли, остаток сушили в вакууме, получили 0.823 г светло-желтого порошка, состоящего из третичного и вторичного фосфиноксидов **55** и **56** в соотношении 9:1 (данные ЯМР ^{31}P). Водный слой подкисляли конц. р-ром HCl (35%) и экстрагировали хлороформом (3×10 мл), промывали водой (3×10 мл), сушили хлористым кальцием, растворитель отгоняли, остаток сушили в вакууме, получили 0.155 г парафиноподобного вещества, состоящего по данным ЯМР ^{31}P из 4-хлорфенилэтилфосфиновой (**57**) и бис(4-хлорфенилэтил)фосфиновой (**58**) кислот в соотношении 4:1.

5.5.1.4.2. Реакция красного фосфора с 4-хлорстиролом при микроволновом содействии

Смесь красного фосфора (0.217 г, 7.0 ммоль), 4-хлорстирола (1.001 г, 7.25 ммоль), растертого $\text{KOH}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (0.702 г, 10.7 ммоль), 0.11 мл H_2O , 10 мл ДМСО и гидрохинона (0.007 г) продували аргоном и облучали в микроволновой печи Samsung (мощность 600 Вт) в течение 5 мин. Реакционную смесь охлаждали, разбавляли водой (15 мл), фильтровали от непрореагировавшего фосфора (0.023 г). Фильтрат экстрагировали бензолом (3×15 мл) и бензольные вытяжки мыли 0.5 М водным раствором KCl (3×10 мл), сушили Na_2SO_4 , растворитель отгоняли, получили 1.068 г парафинообразного вещества, состоящего из третичного фосфиноксида **55** и третичного и вторичного фосфинов **63c** и **63e** в соотношении 6.8 : 2.4 : 1 (данные ЯМР ^{31}P). Эту смесь мыли сухим эфиром (3×5 мл), остаток сушили в вакууме, получили 0.55 г чистого фосфиноксида **55** (выход 49%). Водный слой подкисляли конц.

раствором HCl (35%) и экстрагировали хлороформом (3×10 мл), промывали водой (3×10 мл), сушили хлористым кальцием, растворитель отгоняли, остаток сушили в вакууме, получили 0.148 г парафиноподобного вещества, состоящего по данным ЯМР ³¹P из 4-хлорфенилэтилфосфиновой (**57**), бис(4-хлорфенилэтил)фосфиновой (**58**) кислот и вторичного фосфиноксида **56** в соотношении 6.5 : 2.3 : 1.


Трис[4-хлорфенилэтил]фосфиноксид (55). Белый порошок. ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.95-2.93 (m, 6 H, CH₂P), 2.75-2.93 (m, 6 H, CH₂C₆H₄), 7.10-7.30 (m, 12 H, C₆H₄). ЯМР ¹³C (CDCl₃): 27.04 (d, ²J_{CP} = 2.5 Гц, CH₂Ph), 30.09 (d, ¹J_{CP} = 62.2 Гц, CH₂P), 128.47 (*o*-C_{Ar}), 128.79 (*m*-C_{Ar}), 132.336 (*i*-C-Cl), 138.93 (d, ³J_{CP} = 12.5 Гц, *i*-C_{Ar}). ЯМР ³¹P (CDCl₃): 45.71 м.д. ИК (KBr): 1150 (νP=O) см⁻¹. Элементный анализ: рассчитано для C₂₄H₂₄Cl₃OP: C, 64.57%; H, 5.35%; Cl, 22.63%; P, 6.35%. Вычислено, %: C, 64.89; H, 5.19; Cl, 22.83; P, 6.65.

5.5.1.5. Фосфорилирование 2-винилнафталина элементарным фосфором в системе KOH/DMSO

5.5.1.5.1. Реакция белого фосфора с 2-винилнафталином при 90–96°C.

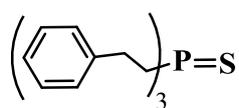
К смеси 0.5 г белого фосфора, 1.23 г 2-винилнафталина и 0.01 г гидрохинона в 50 мл ДМСО добавляли по каплям при перемешивании раствор 1.6 г KOH в 0.7 мл H₂O. Реакционную смесь нагревали 4 ч при 95-96°C, охлаждали, разбавляли водой, экстрагировали последовательно эфиром и хлороформом, эфирные вытяжки промывали водой, сушили поташом, эфир отгоняли, остаток сушили в вакууме. Получили 0.47 г продукта, содержащего по данным спектра ЯМР ³¹P 66% трис[2-(2-нафтил)этил]фосфиноксида (**67**) (δ_P 46.0 м. д.) и 34% трис[2-(2-нафтил)этил]фосфина (δ_P -27.4 м. д.), выход которых составляет соответственно 24 и 11%. Хлороформный экстракт сушили поташом, хлороформ и ДМСО отгоняли при пониженном давлении, остаток промыли эфиром, получили 0.38 г (выход 28%) фосфиноксида **67**.

Полученную из эфирного экстракта смесь третичного фосфина и фосфиноксида **67** растворили в хлороформе, через полученный раствор барботировали воздух при комнатной температуре в течение 24 ч, хлороформ удалили, остаток промыли эфиром, сушили в вакууме, получили 0.41 г (выход 30%) фосфиноксида **67**, белый порошок, T_{пл} 216-218°C (эфир). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 2.15 м (6H, CH₂P), 3.08 м (6H, CH₂), 7.22-7.80 м (21H, C₁₀H₇). ЯМР ³¹P (CDCl₃): 46.0 с.; ИК спектр: ν(P=O) 1170 см⁻¹. Найдено, %: C 84.28; H 6.58; P 5.63. C₃₆H₃₃OP. Вычислено, %: C 84.35; H 6.49; P 6.04.

5.5.1.6. Синтез третичных фосфинсульфидов из ароматических алкенов, красного фосфора и элементарной серы в системе KOH/DMSO в условиях микроволнового излучения.

5.5.1.6.1. Синтез трис(2-фенилэтил)фосфинсульфида

Смесь стирола (10.45 г, 100.0 ммоль) и красного фосфора (3.10 г, 100 ммоль), гидрохинона (0.10 г), KOH (10.00 г, 178.5 ммоль), воды (1.5 мл) и ДМСО (40 мл) облучали (600 Вт, температура достигала 190-200°C) в течение 7 мин. Затем добавляли элементарную серу (3.2 г, 100.0 ммоль) и реакционную смесь дополнительно облучали в течение 1 мин. Реакционную смесь охлаждали, разбавляли водой (60 мл), непрореагировавший красный фосфор отфильтровывали и фильтрат экстрагировали бензолом (3×20 мл). Объединенные бензольные экстракты промывали 5% водн. NaOH раствором и 10% водн. раствором KCl (3 × 20 мл) и сушат над K₂CO₃. Бензол удаляли под вакуумом. Спектр ³¹P ЯМР остатка содержит следующие сигналы: 48.44 м.д. (фосфинсульфид **62a**) и 47.85 м.д. (фосфиноксид **49**). Согласно ЯМР ³¹P, мольное соотношение **62a**: **49** ~ 2.3 : 1. Полученный таким образом продукт дважды осаждали из дихлорметана в гексан и получали 6.70 г фосфинсульфида **62a** (выход 53%).

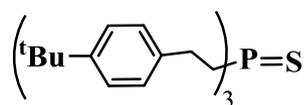


(**62a**) Белый порошок; Выход: 6.70 г (53%); $T_{пл}$ 96°C (гексан). ЯМР ¹H (CDCl₃): 2.11-2.17 (m, 6 H, CH₂P), 2.89-2.99 (m, 6 H, CH₂Ph), 7.16 и 7.23 (m, 15 H, Ph). ¹³C ЯМР (CDCl₃): δ = 28.57 (d, ²J_{CP} = 2.7 Гц, CH₂Ph), 32.84 (d, ¹J_{CP} = 47.9 Гц, CH₂P), 126.52 (*p*-C_{Ph}), 128.19 (*o*-C_{Ph}), 128.68 (*m*-C_{Ph}), 140.52 (d, ³J_{CP} = 13.4 Гц, *i*-C_{Ph}). ЯМР ³¹P (CDCl₃): δ = 48.74 с. ИК (KBr): 3105, 3084, 3061, 2930, 3001, 2930, 1601, 1496, 1453, 1401, 1297, 1270, 1226, 1216, 1208, 1173, 1159, 1136, 1070, 1029, 1013, 960, 944, 911, 836, 774, 768, 753, 720, 706, 697, 621, 607, 543, 498 см⁻¹. Раман спектр (150 mw, тв., ν): 3053, 3037, 2934, 2903, 2868, 1603, 1584, 1450, 1403, 1208, 1180, 1159, 1031, 1004, 829, 623, 598, 544, 500, 475, 218 см⁻¹. Вычислено для C₂₄H₂₇PS (378.51): C, 76.16; H, 7.19; P, 8.18; S, 8.47. Найдено: C, 76.28; H, 7.09; P, 7.99; S, 8.35%.

5.5.1.6.2. Синтез трис[4-(трет-бутил)фенилэтил]фосфинсульфида

Смесь 1-(*трет*-бутил)-4-винилбензола (4.80 г, 30.0 ммоль) и красного фосфора (1.0 г, 32.2 ммоль), гидрохинона (0.10 г), KOH (5.00 г, 89.2 ммоль), воды (0.75 мл) и ДМСО (20 мл) облучали ИК (600 Вт, температура 190-200°C) в течение 7 мин. Затем добавляли 0.96 г (30.0 ммоль) элементарной серы и дополнительно облучали смесь в течение 1 мин. Реакционную смесь охлаждали, разбавляли водой (30 мл), непрореагировавший красный фосфор отфильтровывали и фильтрат экстрагировали бензолом (3×10 мл). Объединенные бензольные экстракты промывали 5% водн. раствором NaOH и 10% водн. раствором KCl (3×10 мл) и сушат над

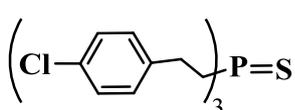
K_2CO_3 . Бензол удаляли под вакуумом. Спектр ЯМР ^{31}P остатка содержит следующие сигналы: 48.94 м.д. (фосфинсульфид **62b**) и 47.78 м.д. (фосфиноксид **59**). Согласно ЯМР ^{31}P , мольное соотношение **62b** : **59** ~ 4.5 : 1. Остаток обрабатывали холодным метанолом (10×3 мл), нерастворимый белый порошок отфильтровывали на фильтре Шотта, сушили в вакууме, получая 2.07 г **62b** (38%).



(**62b**) Белый порошок; $T_{пл}$ 145-146°C (гексан). ЯМР 1H ($CDCl_3$): 1.31 (s, 27 H, Me), 2.11-2.15 (m, 6 H, CH_2P), 2.91-2.93 (m, 6 H, $\underline{CH_2}C_6H_4$), 7.12 и 7.32 (m, 12 H, C_6H_4). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 28.17 (d, $^2J_{CP} = 2.0$ Гц, $\underline{CH_2}Ph$), 31.44 (Me), 32.80 (d, $^1J_{CP} = 47.7$ Гц, CH_2P), 34.47 (\underline{CMe}), 125.70 ($o-C_{Ar}$), 127.68 ($m-C_{Ar}$), 137.32 (d, $^3J_{CP} = 13.6$ Гц, $i-C_{Ar}$), 149.62 ($p-C_{Ar}$). ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): 48.76. ИК (KBr): 3134, 3094, 3057, 2962, 2904, 2865, 1646, 1517, 1474, 1463, 1448, 1414, 1393, 1363, 1269, 1218, 1206, 1143, 1109, 1020, 963, 936, 855, 839, 815, 771, 742, 704, 589, 563, 550, 524 cm^{-1} . Вычислено для $C_{36}H_{51}PS$ (546.83): C, 79.07; H, 9.40; P, 5.66; S, 5.86. Найдено: C, 79.15; H, 9.29; P, 5.59; S, 5.75%.

5.5.1.6.3. Синтез трис(4-хлорфенилэтил)фосфинсульфида

Смесь 4-хлорстирола **54** (1 г, 7.25 ммоль) и красного фосфора (0.22 г, 7.0 ммоль), гидрохинона (0.01 г), KOH (0.70 г, 12.5 ммоль), воды (0.11 мл) и ДМСО (10 мл) облучали (600 Вт, температура достигала 190-200°C) в течение 5 мин. Затем добавляли элементную серу (0.23 г, 7.25 ммоль) и реакционную смесь дополнительно облучали МВ-излучением в течение 1 мин. Реакционную смесь охлаждали, разбавляли водой (15 мл), непрореагировавший красный фосфор отфильтровывали и фильтрат экстрагировали бензолом (3 × 15 мл). Объединенные бензольные экстракты промывали 5% водн. раствором NaOH и 10% водн. раствором KCl (3 × 5 мл) и сушат над $CaCl_2$. Бензол удаляли под вакуумом. Спектр ЯМР ^{31}P остатка содержит следующие сигналы: 48.82 м.д. (фосфинсульфид **62c**) и 48.02 м.д. (фосфиноксид **55**). Согласно ЯМР ^{31}P , мольное соотношение **62c** : **55** ~ 1.4 : 1. Остаток перекристаллизовывали из горячего гексана трижды. Полученный остаток сушили в вакууме (5 торр, 30°C) с получением 0.49 г **62c** (42%).



(**62c**) Бледно-палевый порошок; $T_{пл}$ 120°C (гексан). ЯМР 1H ($CDCl_3$): 2.01-2.10 (m, 6 H, CH_2P), 2.83-2.90 (m, 6 H, $CH_2C_6H_4$), 7.08 и 7.23 (m, 12 H, C_6H_4). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 28.0 (d, $^2J_{CP} = 2.3$ Гц, $\underline{CH_2}C_6H_4$), 32.82 (d, $^1J_{CP} = 47.9$ Гц, CH_2P), 128.75 ($o-C_{Ar}$), 129.52 ($m-C_{Ar}$), 132.34 ($p-C_{Ar}$), 138.87 (d, $^3J_{CP} = 13.0$ Гц, $i-C_{Ar}$). ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): 48.76 с. ИК (KBr): 3084, 3064, 3042, 3026, 2923, 2868, 2858, 1648, 1596, 1575, 1492, 1451, 1433, 1407, 1350, 1269, 1222, 1178, 1148, 1132, 1091, 1042, 1015, 950, 847, 834, 808,

774, 750, 718, 693, 653, 585, 567, 518, 509, 492, 484 cm^{-1} . Вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{Cl}_3\text{PS}$ (481.85): C, 59.82; H, 5.02; Cl, 22.07; P, 6.43; S, 6.65. Найдено: C, 59.78; H, 5.17; Cl, 22.23; P, 6.59; S, 6.77%.

5.5.1.6.4. Взаимодействие винилбензола с красным фосфором и элементарной серой в системе KOH/DMSO при 90–95°C

а) Смесь стирола (2.17 г, 20.8 ммоль), красного фосфора (0.62 г, 20 ммоль), элементарной серы (0.70 г, 21.9 ммоль), гидрохинона (0.02 г), KOH (2.00 г, 35.7 ммоль) 0.3 мл воды и 8 мл ДМСО обрабатывали 3 ч при 90–95°C. Реакционную смесь охлаждали, разбавляли водой (12 мл), непрореагировавший красный фосфор отфильтровывали и фильтрат экстрагировали бензолом (3×10 мл). Объединенные бензольные экстракты промывали 5% водн. раствором NaOH и 10% водн. раствором KCl (3×10 мл) и сушат над K_2CO_3 . Бензол удаляли в вакууме, получая 1.27 г твердого вещества. В спектре ЯМР ^{31}P последнего присутствуют следующие сигналы: 49.28 м.д. (фосфинсульфид **62a**) и 48.76 м.д. (фосфиноксид **49**). По данным ЯМР ^{31}P , мольное соотношение **62a** : **49** ~ 1 : 10, (общий выход **62a** и **49** ~ 49%).

б) Смесь стирола (10.87 г, 104.4 ммоль), красного фосфора (3.10 г, 100 ммоль), элементарной серы (0.50 г), гидрохинона (0.10 г), KOH (10.00 г, 178.5 ммоль), воды (1.5 мл) и ДМСО (40 мл) выдерживали 20 мин при 90–95°C. Затем к полученной суспензии последовательно добавляли равные порции элементарной серы (3×1 г) каждые 20 мин. Затем реакционную смесь выдерживали дополнительно 2 ч при той же температуре. Реакционную смесь охлаждали, разбавляли водой (60 мл), непрореагировавший красный фосфор отфильтровывали и фильтрат экстрагировали бензолом (3×20 мл). Объединенные бензольные экстракты промывали 5% раствором NaOH и 10% водным раствором KCl (3×20 мл) и сушат над K_2CO_3 . Бензол удаляли в вакууме и получали 7.33 г твердого вещества, спектр ЯМР ^{31}P которого содержал следующие сигналы: 48.94 м. д. (фосфинсульфид **62a**) и 47.78 м.д. (фосфиноксид **49**). По данным ЯМР ^{31}P , мольное соотношение **62a** : **49** ~ 1 : 0.9, (общий выход **62a** и **49** ~ 57%).

Смесь трис(2-фенилэтил)фосфиноксида и трис(2-фенилэтил)фосфинсульфида (1 : 1).

Парафиноподобное вещество светло–желтого цвета, растворимо в спирте, ацетоне, бензоле, хлороформе, не растворимо в воде. ЯМР ^1H (CDCl_3): 2.05 м (6 H, CH_2P), 2.91 м (6 H, CH_2Ph), 7.17 м (15 H, Ph); ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 46.82 (50%) трис(2-фенилэтил)фосфиноксид и 48.57 (50%) трис(2-фенилэтил)фосфинсульфид. Данная смесь использовалась для экстракции благородных (Au(III), Pd(II), Pt(II)) и токсичных Pd(II), Cd(II) металлов, и показала почти полную извлекаемость (98–99.5%) данных металлов из их азотнокислых растворов.

5.5.2. Фосфорилирование интернальных алкенов

5.5.2.1. Фосфорилирование аллилметоксибензолов в системе КОН/DMSO

2-Метоксиаллилбензол (**75a**),^[1621] 2,3-диметоксиаллилбензол (**75b**),^[1622] 2-метокси-3-метилалилбензол (**75d**)^[1623] и 2-аллил-4-метиланизол (**75e**)^[1624] синтезировали по соответствующим методикам. 3,4-Диметоксиаллилбензол (метилэвгенол) (**75c**) - товарный продукт (Aldrich).

5.5.2.1.1. Синтез 1-метил-2-арилэтилфосфиновых кислот (общая методика).

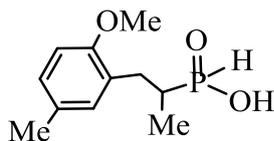
Смесь красного фосфора (3.10 г, 100 ммоль), аллилметоксибензола (**75a-e**) (10 ммоль), порошкообразного КОН·0.5Н₂О (7.00 г, 108 ммоль), 30 мл ДМСО, 0.4 мл Н₂О и гидрохинона (0.12 г) продували аргоном и интенсивно перемешивали в течение 3 ч при 130°C. Реакционную смесь охлаждали, разбавляли водой (40 мл) и экстрагировали диэтиловым эфиром (3×20 мл). Эфирный экстракт промывали 0.1 М водным раствором КСl (3×15 мл), сушили над К₂СО₃, растворитель удаляли, остаток фракционировали в вакууме, получили соответствующие *E*-проп-1-ениларены **77a-e** (выход 14-45%). Водный слой подкисляли 35%-ным водным раствором НСl до рН 4 и экстрагировали хлороформом (3×20 мл). Хлороформные вытяжки промывали водой (3×15 мл), сушили над СаСl₂, растворитель отгоняли, остаток переосаждали из хлороформа в гексан, сушили в вакууме и получили фосфиновые кислоты **76a-e** с выходом 50-61% (с учетом конверсии соединений **3a-e**).

1-Метил-2-(2-метоксифенил)этилфосфиновая кислота (76a). Выход 1.11 г (60%), бесцветное масло. Спектр ЯМР ¹Н (СDСl₃): 1.04 (д.д., 3 Н, Ме, ³J_{НН} = 7.1, ³J_{РН} = 19.0), 2.18 (м, 1 Н, СНР), 2.53 (д.д.д., 1 Н, СН₂, ²J_{НН} = 13.0, ³J_{НН} = 10.4, ³J_{РН} = 13.0), 3.09 (д.д.д., 1 Н, СН₂С₆Н₄, ²J_{НН} = 13.0, ³J_{НН} = 4.9, ³J_{РН} = 11.5), 3.75 (с, 3 Н, МеО), 6.80 (д, 1 Н, Н(6), ³J_{НН} = 8.0), 6.84 (т, 1 Н, Н(4), ³J_{НН} = 7.8), 7.09 (д.д., 1 Н, Н(3), ³J_{НН} = 7.4, ⁴J_{НН} = 1.2), 7.17 (д.д.д., 1 Н, Н(5), ³J_{НН} = 7.8, ³J_{НН} = 8.0, ⁴J_{НН} = 1.2), 6.95 (д, 1 Н, РН, ¹J_{РН} = 544.2), 10.40 (с.уш., 1 Н, ОН). Спектр ЯМР ¹³С (СDСl₃): 10.61 (Ме), 29.72 (СН₂), 32.63 (д, СН, ¹J_{РС} = 94.4), 53.13 (ОМе), 110.33 (3-С), 120.31 (5-С), 126.63 (1-С), 127.92 (4-С), 131.05 (6-С), 157.59 (2-С). Спектр ЯМР ³¹Р (СDСl₃): 44.61 (д, ¹J_{РН} = 544.2). ИК (пленка): 2966, 2935, 2876 (СН, СН₂, =СН кольца), 2837 (МеО), 2631 (ОН), 2383 (РН), 2286 (ОН), 1652 (ОН), 1601, 1589, 1494, 1459, 1440, 1379 (С=С кольца), 1326, 1289, 1245 δ(СН), 1176 (Р=О), 1125, 1030, 972, 755 δ(Р-С, РО), 521 см⁻¹. Найдено (%): С, 56.09; Н, 7.07; Р, 14.41. С₁₀Н₁₅О₃Р. Вычислено (%): С, 56.07; Н, 7.06; Р, 14.46.

1-Метил-2-(2,3-диметоксифенил)этилфосфиновая кислота (76b). Выход 0.80 г (50%), желтое масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 1.04 (д.д., 3 H, Me, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$, $^3J_{\text{PH}} = 19.6$), 2.12 (м, 1 H, CH), 2.56 (д.д.д., 1 H, CH_2 , $^2J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{PH}} = 11.8$, $^3J_{\text{HH}} = 13.2$), 3.06 (д.д.д., 1 H, CH_2 , $^2J_{\text{HH}} = 11.8$, $^3J_{\text{HH}} = 4.3$, $^3J_{\text{PH}} = 11.3$), 3.78 и 3.79 (с, 6 H, MeO), 6.72 и 6.76 (м, 2 H, H(4,6)), 6.93 (т, 1 H, H(5), $^3J_{\text{HH}} = 7.8$), 6.96 (д, 1 H, PH, $^1J_{\text{PH}} = 537.2$), 9.04 (с.уш., 1 H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 10.47 (Me), 28.76 (CH_2), 33.41 (д, CH, $^1J_{\text{PC}} = 93.9$), 55.36 и 55.73 (OMe), 118.44 (4-C), 119.08 (5-C), 122.37 (6-C), 132.68 (1-C), 147.18 (3-C), 152.50 (2-C). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 41.49 (д, $^1J_{\text{PH}} = 537.6$). ИК (пленка): 2964, 2933, 2875 (CH, CH_2 , =CH кольца), 2839 (MeO), 2666 (OH), 2343 (PH), 2164 (OH), 1655 (OH), 1639, 1586, 1515, 1478, 1441, 1379 (C=C кольца), 1271 $\delta(\text{CH})$, 1224 $\delta(\text{OH})$, 1168 (P=O), 1083, 1007 $\delta(\text{OH})$, 969, 856, 786 $\delta(\text{P-C, PO})$, 755 cm^{-1} . Найдено (%): C, 54.05; H, 7.01; P, 12.61. $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{P}$. Вычислено (%): C, 54.10; H, 7.02; P, 12.68.

1-Метил-2-(3,4-диметоксифенил)этилфосфиновая кислота (76c). Выход 0.90 г (57%), желтое масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 1.07 (д.д., 3 H, Me, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$, $^3J_{\text{PH}} = 19.4$), 2.02 (м, 1 H, CH), 2.47 (д.д.д., 1 H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 11.5$, $^2J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{PH}} = 12.5$), 3.06 (д.д.д., 1 H, CH_2 , $^2J_{\text{HH}} = 12.5$, $^3J_{\text{HH}} = 4.5$, $^3J_{\text{PH}} = 13.9$), 3.82 (с, 6 H, OMe), 6.66-6.78 (м, 3 H, C_6H_3), 6.91 (д, 1 H, PH, $^1J_{\text{PH}} = 537.7$ Гц), 10.82 (с.уш., 1 H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 10.85 (Me), 34.22 (CH_2), 34.83 (д, CH, $^1J_{\text{PC}} = 95.6$ Гц), 55.83 и 55.84 (OMe), 111.26 (2-C), 112.21 (5-C), 121.19 (6-C), 130.98 (1-C), 147.67 (3-C), 148.95 (4-C). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 44.83 (д, $^1J_{\text{PH}} = 537.7$). ИК спектр (пленка): 3061, 2961, 2934 (CH, CH_2 , =CH кольца), 2837 (MeO), 2612 (OH), 2384 (PH), 2283 (OH), 1606 (OH), 1592, 1516, 1463, 1455, 1443, 1420, (C=C кольца), 1264, 1237 $\delta(\text{OH})$, 1157 (P=O), 1028 $\delta(\text{OH})$, 967, 764 $\delta(\text{P-C, PO})$, 621, 598, 560, 524 cm^{-1} . Найдено (%): C, 54.09; H, 7.05; P, 12.51. $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{P}$. Вычислено (%): C, 54.10; H, 7.02; P, 12.68.

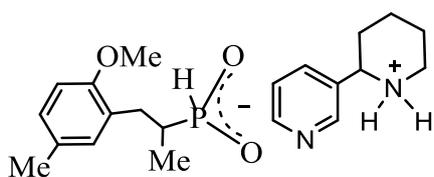
1-Метил-2-(2-метокси-3-толил)этилфосфиновая кислота (76d). Выход 0.77 г (61%), желтое масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 1.06 (д.д., 3 H, Me, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, $^3J_{\text{PH}} = 19.4$), 2.24 (м, 1 H, CH), 2.56 (м, 1 H, CH_2), 3.12 (м, 1 H, CH_2), 2.29 (с, 3 H, MeC_6H_3), 3.72 (с, 3 H, OMe), 6.94 (м, 1 H, H(5)), 6.99 (м, 1 H, H[4(6)]), 6.99 (д, 1 H, $^1J_{\text{PH}} = 537.7$ Гц, PH), 7.06 (м, 1 H, 6(4)-CH), 9.30 (с.уш., 1 H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 10.75 (Me), 16.20 (MeC_6H_3), 29.14 (CH_2), 33.73 (д, CH, $^1J_{\text{PC}} = 94.4$), 60.23 (OMe), 123.87 (5-C), 128.60 (6-C), 129.94 (4-C), 152.51 (д, 1-C, $^3J_{\text{PC}} = 10.9$), 152.60 (3-C), 157.23 (2-C). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 43.33 ($^1J_{\text{PH}} = 537.7$). ИК спектр (пленка), ν/cm^{-1} : 3020, 2964, 2921, 2874 (CH, =CH кольца), 2852 (MeO), 2680 (OH), 2370 (PH), 2285 (OH), 1657 (OH), 1593, 1504, 1468, 1380 (C=C кольца), 1259 $\delta(\text{OH})$, 1215, 1185 (P=O), 1012 $\delta(\text{OH})$, 961, 860, 768 $\delta(\text{P-C, PO})$. Найдено (%): C, 58.13; H, 7.45; P, 13.81. $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{P}$. Вычислено (%): C, 57.89; H, 7.51; P, 13.57.



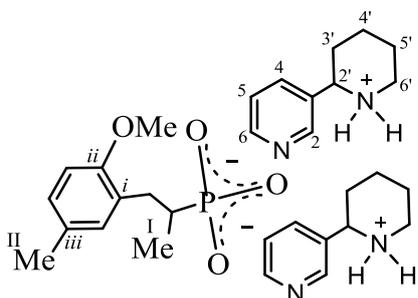
1-Метил-2-(2-метокси-5-толил)этилфосфиновая кислота (76e). Выход 0.94 г (58%), желтое масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 1.05 (д.д., 3 H, Me, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$, $^3J_{\text{PH}} = 12.7$), 2.08 (м, 1 H, CH), 2.46 (м, 1 H, CH_2), 3.07 (м, 1 H, CH_2), 2.24 (с, 3 H, MeC_6H_3), 3.74 (с, 3 H, OMe), 6.71 (д, 1 H, H(3), $^3J_{\text{HH}} = 8.1$), 6.91 (с.уш., 1 H, H(6)), 6.96 (д, 1 H, PH, $^1J_{\text{PH}} = 523.1$), 6.97 (д.уш., 1 H, H(4), $^3J_{\text{HH}} = 8.1$), 11.55 (с, 1 H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 10.68 (Me), 20.32 (MeC_6H_3), 29.62 (CH_2), 33.26 (д, CH, $^1J_{\text{PC}} = 92.0$), 55.18 (OMe), 110.13 (3-C), 131.71 (6-C), 129.23 (4-C), 127.09 (д, 1-C, $^3J_{\text{PC}} = 15.3$), 127.70 (5-C), 155.51 (2-C). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 40.40 (д, $^1J_{\text{PH}} = 523.4$). ИК спектр (пленка): 2957, 2920, 2872 (CH, CH_2), 2834 (MeO), 2645 (OH), 2340 (PH), 2200 (OH), 1657 (OH), 1612, 1501, 1463, 1378 (C=C кольца), 1317, 1288, 1255 δ (OH), 1181, 1135 (P=O), 1069, 1035 δ (OH), 963 (P-O), 889, 859, 807, 746, 714, 699 δ (CH кольца), 616, 567, 540 cm^{-1} . Найдено (%): C, 57.37; H, 7.11; P, 13.79. $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{P}$. Вычислено (%): C, 57.89; H, 7.51; P, 13.57.

5.5.2.1.2. Получение солей алкалоидов фосфиновых кислот

Получение соли анабазина. 1-Метил-2-(2-метокси-5-толил)этилфосфиновую кислоту (0.06 г) растворили в Et_2O (5 мл) и добавляли раствор анабазина (0.043 г) в эфире (2 мл) при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Тут же наблюдали помутнение и выпадение коричневого масла и порошка. Эфир удаляли и масло отмывали ацетоном (соль *H*-фосфиновой кислоты), а порошок частично растворим в CDCl_3 и EtOH (соль фосфоновой кислоты). Последняя образовалась, поскольку исходная *H*-фосфиновая кислота была немного загрязнена фосфоновой (12.6 : 1).



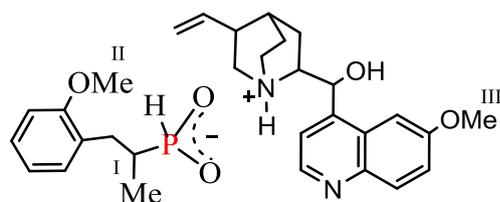
Анабазиновая моносоль *H*-фосфиновой кислоты. ЯМР ^1H (CDCl_3): 0.8 м, 1.24 м, 1.53 м, 1.69 м, 1.77 (д, J 22.8 Гц), 1.92 (д, J 11.28 Гц), 2.24 (т, J 37.10 Гц), 2.25, 2.79 м, 2.92 м, 3.18 м, 3.72 м, 6.69 м, 6.84 м, 6.94 м, 7.22 и 7.25 м, 7.89 м, 8.49 и 8.64 м; ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 10.62 (Me^{I}), 19.69 (Me^{II}), 23.26 ($\text{C4}'$), 23.70 ($\text{C5}'$), 29.45 (CHP), 32.32 (ArCH_2), 45.78 ($\text{C6}'$), 54.52 (OMe), 58.28 ($\text{C2}'$), 109.41 (Cm-Ar), 122.73 (C5), 126.30 (Ci), 126.50 (Cp), 127.42 (Ciii), 128.43 (Co), 130.84 (C3), 133.97 (C4), 148.18 и 148.31 (C2,6), 154.84 (Cii); ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 33.44 д. (J 496.8 Гц).



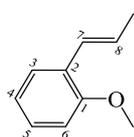
Анабазиновая бисоль фосфоновой кислоты. ЯМР ^1H (CDCl_3): 0.97 (дд, J 7.0, 18.7 Гц), 1.64 м, 1.84 (д, J 12.7 Гц), 1.93 (д, J 14.8 Гц), 2.05 м, 2.21, 2.43 (дд, J 11.2, 23.4 Гц), 3.01 (дд, J 11.6, 22.6 Гц), 3.46 (д, J 12.1 Гц), 3.73 м, 3.91 (дд, J 8.9, 17.2

Гц), 4.18 (д, J 11.4 Гц), 5.26, 6.23, 6.69 (д, J 8.2 Гц), 6.98, 6.95 (д, J 8.9 Гц), 7.23, 7.54, 8.48 (дд, J 5.3, 16.7 Гц), 8.95, 10.16 (уш.с., OH). ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 11.06 (Me^{I}), 20.43 (Me^{II}), 21.91 (4'), 23.53 (5'), 29.98 (CH_2Ph), 30.92 (3'), 34.21 (д, СНР, J= 93.3 Гц), 45.17 (6'), 55.26 (OMe), 58.20 (2'), 110.15 (См-Ph), 123.63 (5), 127.42 (Ср-Ph), 128.18 (Сi-Ph), 129.19 (Сiii-Ph), 131.66 (Со-Ph), 133.96 (3), 135.23 (4), 149.23 (2), 149.87 (6), 155.60 (Сii-Ph). ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 41.26 с.

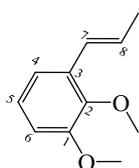
Хининовая соль 1-Метил-2-(2-метоксифенил)этил-Н-фосфиновой кислоты.



ЯМР ^1H (CDCl_3): 0.93 (ддд, J 2.9, 7.1, 17.8 Гц), 1.24 (м, $3^{\text{ЭКВ}}$, хинуклидиновое ядро), 1.72 (т, J 12.2 Гц, 5 экв., хинуклидиновое ядро), 1.82 (дд, J 1.4, 6.6 Гц), 1.90 (кв.д., J 6.6, 11.6 Гц), 2.00 т (4, хинуклидиновое ядро), 2.09 (сложн.м, $3^{\text{акс}}$, $5^{\text{акс}}$, хинуклидиновое ядро), 2.44 (сложн.м, СНР), 2.59 (м, 1Н, CH_2Ar), 3.00 (дд, J 3.2, 12.3 Гц, 8, хинуклидиновое ядро, NH), 3.08 (сложн.м, 1Н, CH_2Ar), 3.26 (д, J 9.1 Гц, $7^{\text{КВ}}$), 3.35 (дд, J 10.6, 13.3 Гц, $6^{\text{КВ}}$), 3.66 и 3.69 (д, J 7.0 Гц, $2,7^{\text{акс}}$), 3.72 (д, J 4.6 Гц, MeO^{II}), 3.87 (MeO^{III}), 4.40 (сложн.м, $6^{\text{акс}}$), 4.97, 5.00 (д, J 7.1 Гц, $=\text{CH}_2$), 5.53 (ддд, J 6.9, 10.4, 17.2 Гц, $\text{CH}=\text{}$), 6.31, 6.36 (д, J 4.5 Гц), 6.82 (кв.д., J 8.0, 1.3 Гц, 4,6-Аг, CHON), 7.07 (дд, J 7.3, 1.0 Гц, 3-Аг), 7.15 (тд, J 7.8, 1.0 Гц, 5-Аг), 7.58 (д, J 4.6 Гц, 7-Аг), 7.65 (д, J 4.4 Гц, 3-Аг), 7.92 (д, J 9.9 Гц, 8-Аг), 8.69 (д., J 4.5 Гц, 2-Аг); ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 35.13 и 35.29 м.д.

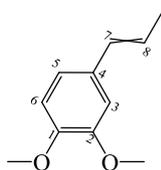


1-Метокси-2-(Е-проп-1-енил)бензол (77а, Е-о-анетол). Выход 0.21 г (14%), бесцветное масло, $T_{\text{кип}}$ 69-70°C (1.0 Торр). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 1.95 (д.д., 3 Н, Me, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$), 3.87 (с, 3 Н, OMe), 6.27 (д.кв., 1 Н, $=\text{CHMe}$, $^3J_{\text{HH}} = 15.7$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$), 6.78 (д.д., 1 Н, $=\text{CHC}_6\text{H}_4$, $^3J_{\text{HH}} = 15.7$, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$), 6.88 (д, 1 Н, H(6), $^3J_{\text{HH}} = 8.2$), 6.95 (т, 1 Н, H(4), $^3J_{\text{HH}} = 7.5$), 7.22 (т.д., 1 Н, H(5), $^3J_{\text{HH}} = 7.8$, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$), 7.44 (д.д., 1 Н, H(3), $^3J_{\text{HH}} = 7.6$, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 18.92 (Me), 55.47 (OMe), 110.85 (6-С), 116.22 (7-С), 120.72 (4-С), 125.79 (8-С), 126.52 (5-С), 127.99 (3-С), 129.59 (2-С), 159.30 (1-С). ИК спектр (пленка), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3037, 3004, 2958, 2935, 2913, 2853 (СН, $=\text{CH}$ кольца), 2835 (MeO), 1670, 1597, 1579, 1490, 1464, 1437, 1324, 1290, 1243, 1176, 1115, 1052, 1030, 971, 750, 721, 692, 613, 578. Найдено (%): С 81.21; Н 8.36. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$. Вычислено (%): С 81.04; Н 8.16.



1,2-Диметокси-3-(Е-проп-1-енил)бензол (77b). Выход 0.62 г (35%), бесцветное масло, $T_{\text{кип}}$ 104°C (1.0 Торр). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 1.92 (д.д., 3 Н, Me, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$), 3.82 и 3.86 (с, 6 Н, OMe), 6.27 (д.кв, 1 Н, $=\text{CHMe}$, $^3J_{\text{HH}} = 15.9$, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$), 6.74 (д, 1 Н, $=\text{CHC}_6\text{H}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 16.0$), 6.78 (д, 1 Н, H(6), $^3J_{\text{HH}} = 8.6$), 6.99 (т, 1 Н, H(5), $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Гц), 7.06 (д, 1 Н, H(4), $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 18.82 (Me), 55.79 и

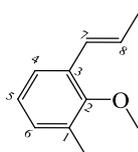
60.70 (OMe), 110.71 (6-C), 118.04 (5-C), 118.72 (7-C), 123.72 (8-C), 123.92 (4-C), 125.25 (4-C), 146.21 (3-C), 153.05 (1,2-C). ИК спектр (пленка): 3036, 3000, 2959, 2934, 2913, 2852 (CH, =CH кольца), 2836 (MeO), 1655, 1597, 1575, 1514, 1476, 1427, 1376, 1270, 1221, 1169, 1140, 1088, 1069, 1010, 970, 897, 903, 769, 746 cm^{-1} . Найдено (%): С 74.51; Н 7.86. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Вычислено (%): С 74.13; Н 7.92.



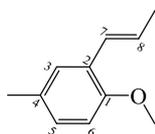
Смесь *E*- (*E*77с) и *Z*- (*Z*77с) 1,2-диметокси-4-(проп-1-енил)бензолов (7:1). Выход 0.78 г (44%), бесцветное масло, $T_{\text{кип}} 98^\circ\text{C}$ (1.0 Торр). ИК спектр (пленка): 2999, 2956, 2934, 2913 (CH, =CH кольца), 2834 (MeO), 1603, 1583, 1514, 1464, 1416 (C=C кольца), 1264, 1200, 1157, 1139, 1027, 963, 856, 816, 784, 766, 614 δ (CH кольца), 592 cm^{-1} . Найдено (%): С 74.01; Н 7.68. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Вычислено (%): С 74.13; Н 7.92.

1,2-Диметокси-4-(*E*-проп-1-енил)бензол (*E*77с). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 1.83 (д.д., 3 Н, Me, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$), 3.83 и 3.85 (с, 6 Н, OMe), 6.07 (д.кв., 1 Н, =CHMe, $^3J_{\text{HH}} = 15.5$, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$), 6.31 (д.д., 1 Н, =CHC₆H₃, $^3J_{\text{HH}} = 15.6$, $^4J_{\text{HH}} = 0.9$), 6.76, 6.81 и 6.86 (с, 3 Н, C₆H₃). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 18.29 (Me), 55.77 и 55.90 (OMe), 108.73 (3-C), 111.38 (6-C), 118.71 (5-C), 123.68 (7-C), 130.70 (8-C), 131.24 (4-C), 148.28 (1(2)-C), 149.09 (2(1)-C).

1,2-Диметокси-4-(*Z*-проп-1-енил)бензол (*Z*77с), Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 1.88 (д.д., 3 Н, Me, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$), 3.83 и 3.85 (с, 6 Н, OMe), 5.68 (д.кв., 1 Н, =CHMe, $^3J_{\text{HH}} = 11.6$, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$), 6.30 (дд, 1 Н, =CHAr, $^3J_{\text{HH}} = 11.6$, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$), 6.74, 6.80 и 6.83 (с, 3 Н, C₆H₃). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 14.61 (Me), 55.77 и 55.90 (OMe), 111.12 (3-C), 112.37 (6-C), 121.43 (5-C), 125.30 (7-C), 129.58 (8-C), 131.06 (4-C), 147.78 (1(2)-C), 148.63 (2(1)-C).



2-Метокси-1-метил-3-(*E*-проп-1-енил)бензол (77d). Выход 0.73 г (45%), бесцветное масло, $T_{\text{кип}} 66^\circ\text{C}$ (1.0 Торр). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 1.96 (д.д., 3 Н, Me, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$), 2.33 (с, 3 Н, MeC₆H₃), 3.76 (с, 3 Н, OMe), 6.28 (д.кв., 1 Н, =CHMe, $^3J_{\text{HH}} = 15.8$, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$), 6.73 (д.д., 1 Н, =CHC₆H₃, $^3J_{\text{HH}} = 15.8$, $^3J_{\text{HH}} = 1.1$), 7.00 (т, 1 Н, H(5), $^3J_{\text{HH}} = 7.6$), 7.08 (д, 1 Н, H(4), $^3J_{\text{HH}} = 7.1$), 7.33 (д, 1 Н, H(6), $^3J_{\text{HH}} = 7.6$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 15.97 (MeC₆H₃), 18.87 (Me), 60.47 (OMe), 124.01 и 124.14 (4,6-C), 125.81 (7-C), 126.73 (8-C), 129.64 (5-C), 130.64 (1-C), 131.21 (3-C), 155.66 (2-C). ИК спектр (пленка): 3027, 2936, 2853 (CH, =CH кольца), 2834 (MeO), 1603, 1592, 1497, 1467, 1417, 1376 (C=C кольца), 1252, 1208, 1170, 1132, 1085, 1035, 1012, 973, 807, 768, 753 cm^{-1} . Найдено (%): С 81.67; Н 8.93. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$. Вычислено (%): С 81.44; Н 8.70.



1-Метокси-4-метил-2-(*E*-проп-1-енил)бензол (77е). Выход 0.47 г (29%), бесцветное масло, $T_{\text{кип}} 70^\circ\text{C}$ (2.0 Торр). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 1.94 (д.д., 3 Н,

Me, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$), 2.33 (с, 3 H, MeC₆H₃), 3.85 (с, 3 H, OMe), 6.26 (д.кв., 1 H, =CHMe, $^3J_{\text{HH}} = 15.7$, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$), 6.75 (д.д., 1 H, CHC₆H₃, $^3J_{\text{HH}} = 15.7$, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$), 6.79 (д., 1 H, H(5), $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Гц), 7.02 (д., 1 H, H(6), $^3J_{\text{HH}} = 8.6$), 7.25 [с, 1 H, H(3)]. Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 18.91 (MeC₆H₃), 20.57 (Me), 55.66 (OMe), 110.95 (3-C), 125.88 и 126.21 (5,6-C), 127.17 (7-C), 128.18 (8-C), 128.29 (2-C), 129.77 (4-C), 154.37 (1-C). ИК спектр (пленка): 3036, 2999, 2958, 2928 (CH, =CH кольца), 2853 (MeO), 1609, 1497, 1464, 1440, 1377, 1322 (C=C кольца), 1248, 1182, 1123, 1035, 970, 808, 713, 566 см⁻¹. Найдено (%): C 81.58; H 8.42. C₁₁H₁₄O. Вычислено (%): C 81.44; H 8.70.

5.5.2.1.3. Изомеризация 1-аллил-2-метоксибензола в 1-метокси-2-(Е-проп-1-енил)бензол

Смесь 1-аллил-2-метоксибензола (**75a**) (6.97 г, 47 ммоль), порошкообразного KOH·0.5H₂O (4.80 г, 73.8 ммоль), 20 мл ДМСО, 0.4 мл H₂O и гидрохинона (0.10 г) продували аргоном и интенсивно перемешивали в течение 2 ч при 100°C. Реакционную смесь охлаждали, разбавляли водой (30 мл) и экстрагировали диэтиловым эфиром (3 x 20 мл). Эфирный экстракт промывали 0.1 М водным раствором KCl (3×15 мл), сушили над K₂CO₃, растворитель удаляли, остаток фракционировали в вакууме, получили 6.27 г 1-метокси-2-(Е-проп-1-енил)бензола (**77a**) (выход 90 %).

5.5.2.1.4. Реакция красного фосфора с 1-метокси-2-(Е-проп-1-енил)бензолом

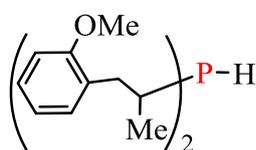
Смесь красного фосфора (3.1 г, 100 ммоль), пропена **77a** (1.49 г, 10 ммоль), порошкообразного KOH·0.5H₂O (7.00 г, 108 ммоль), 30 мл ДМСО, 0.63 мл H₂O и гидрохинона (0.12 г) продували аргоном и интенсивно перемешивали в течение 3 ч при 130°C. Реакционную смесь охлаждали, разбавляли водой (40 мл) и экстрагировали диэтиловым эфиром (3×20 мл). Эфирный экстракт промывали 0.1 М водным раствором KCl (3×15 мл), сушили над CaCl₂, растворитель удаляли, остаток фракционировали в вакууме вернули 0.25 г Е-пропена **77a** (конверсия 83%). Водный слой подкисляли 35%-ным водным раствором HCl до pH 4 и экстрагировали хлороформом (3×20 мл). Хлороформные вытяжки промывали водой (3×15 мл), сушили над CaCl₂, растворитель отгоняли, остаток переосаждали из хлороформа в гексан, сушили в вакууме и получили фосфиновую кислоту **76a** с выходом 63% (с учетом конверсии пропена **77a**).

5.5.2.1.5. Фосфорилирование аллилметоксибензолов красным фосфором (общая методика)

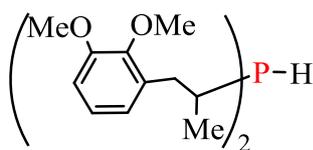
Смесь 3.10 г (100 ммоль) красного фосфора, 59 ммоль аллилметоксибензола (**75a-c**), 8.00 г (123 ммоль) растертого KOH·0.5H₂O, гидрохинон (1 мас%) в 30 мл ДМСО продували аргоном и облучали в микроволновой печи (мощность 200-300 Вт) в течение 30-40 мин. В ЯМР ³¹P спектре реакционной смеси присутствуют следующие сигналы: -18÷-27 и 47÷58 м.д.,

относящиеся к вторичным фосфинам (**78a-c**) и вторичным фосфиноксидам (**79a-c**), соответственно. Реакционную смесь разбавляли водой (50 мл), экстрагировали эфиром (3×20 мл), эфирный экстракт промывали 10% водным раствором KCl (3×15 мл), сушили поташом, эфир отгоняли, остаток фракционировали в вакууме (1 мм. рт.ст.). Получали вторичные фосфины (**78a-c**) и *E*-1-пропенилметоксибензолы (**77a-c**). Кубовый остаток промывали эфиром (2×10 мл), сушили в вакууме и получали вторичные фосфиноксиды (**79a-c**).

Оставшийся после экстракции эфиром водно-щелочной слой подкисляли соляной кислотой (водный 20%-ный раствор) до pH 4-5, экстрагировали хлороформом (3×20 мл), хлороформный экстракт сушили над CaCl₂, растворитель отгоняли, остаток сушили в вакууме. Получали фосфиновые кислоты (**76a-c**) (идентифицированы методами ¹H и ³¹P ЯМР с заведомыми образцами).

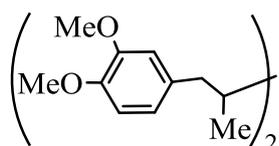


Бис(1-метил-[2-(2-метоксифенил)этил]фосфин (78a), получен при 200 Вт за 30 мин. Выход 2.73 г (28%). Бесцветное масло, $T_{\text{кип}}$ 199-200°C (1 мм.рт.ст.). ИК спектр: 3065, 2955, 2835 (ν Me, MeO, CH, CH₂), 2266, (ν PH), 1600, 1587, 1492, 1457, 1438, 1289, 1243 (δ OMe), 1159 (δ P-H), 1122, 1048, 1029 (δ C-O-C), 972, 830, 751 cm^{-1} . ЯМР ³¹P (CDCl₃): -18.65, -22.77 и -26.22 в соотношении 1 : 2.3 : 1, соответственно. Мажорный диастереомер: ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.03 д.д.д (6H, Me, ³J_{HH} 6.8 Гц, ³J_{HH} 13.2 Гц, ³J_{PH} 17.9 Гц), 2.24 м (2H, CH₂), 2.48 м (2H, CH), 2.94 м (2H, CH₂), 3.02 д.м (1H, PH), 3.78 с (6H, OMe), 6.81-7.16 м (8H, C₆H₄). ЯМР ¹³C (CDCl₃): 19.46 д (Me, ²J_{PC} 18.9 Гц), 25.32 м (CH₂), 37.08 д (CH, ¹J_{PC} 25.4 Гц), 54.92 (OMe), 110.09 (C⁴, C₆H₄), 119.94 (C⁶, C₆H₄), 127.10 (C³, C₆H₄), 129.24 и 129.30 д (C¹, C₆H₄, ³J_{PC} 8.1 Гц), 130.86 (C⁵, C₆H₄), 157.53 (C², C₆H₄). ЯМР ³¹P (CDCl₃): -22.77 д (¹J_{PH} 200.4 Гц). Минорные диастереомеры: ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 0.89 и 1.17 д.д.д (6H, Me, ³J_{HH} 7.1 и 7.8 Гц, ³J_{HH} 13.2 и 12.9 Гц, ³J_{PH} 16.7 и 17.8 Гц), 1.69, 1.83 и 2.57 м (6H, CH и CH₂), 3.03 д.м (1H, PH), 3.77 с (6H, OMe), 6.81-7.16 м (8H, C₆H₄). ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м.д.: 18.4 д (Me, ²J_{PC} 18.9 Гц), 24.86 м (CH₂), 36.68 д (CH, ¹J_{PC} 25.4 Гц), 55.0 (OMe), 110.21 (C⁴, C₆H₄), 120.0 (C⁶, C₆H₄), 126.98 (C³, C₆H₄), 129.24 д (C¹, C₆H₄, ³J_{PC} 8.1 Гц), 130.77 (C⁵, C₆H₄), 157.50 (C², C₆H₄). ЯМР ³¹P (CDCl₃), δ , м.д.: -26.22 и -18.65 д (¹J_{PH} 192.0 и 182.0 Гц). Найдено, %: C 72.61; H 8.48; P 9.14. C₂₀H₂₇O₂P. Вычислено, %: C 72.70; H 8.24; P 9.37.



Бис(1-метил-[2-(2,3-диметоксифенил)этил]фосфин (78b), получен при 300 Вт за 40 мин. Выход 1.84 г (16%); $T_{\text{кип}}$ 240-245°C (1 мм рт.ст.). ЯМР ³¹P (CDCl₃): -18.46, -22.71 и -26.80 в соотношении 1 : 2.8 : 1.2, соответственно. Мажорный диастереомер: ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.04 м (6H, Me), 2.23, 2.51 и 2.89 м (6H, CH и CH₂), 3.80 и 3.79 с (12H, OMe), 6.64-7.21 м (6H, C₆H₃). ЯМР ¹³C (CDCl₃): 19.16 (Me), 25.96 (CH), 35.78 (CH₂), 55.06 (MeO), 109.98 (C⁴, C₆H₃), 122.24 (C⁶,

C_6H_3), 122.91 (C^5 , C_6H_3), 129.68 (C^1 , C_6H_3), 146.81 и 152.17 ($C^{2,3}$). ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): -22.71 д ($^1J_{PH}$ 205.4 Гц). Минорные диастериомеры: ЯМР 1H ($CDCl_3$): 0.93 и 1.21 м (6H, Me), 1.87, 2.43 и 2.71 м (6H, CH и CH_2), 3.78, 3.77, 3.75 и 3.73 с (12H, OMe), 6.64-7.21 м (6H, C_6H_3). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 17.83, 18.02, 18.32 (Me), 25.42 и 25.38 д (CH, $^1J_{PC}$ 12.5 Гц), 36.65 и 36.35 м (CH_2), 54.61 и 55.32 (MeO), 107.16 и 108.19 (C^4 , C_6H_3), 122.91 и 124.10 ($C^{5,6}$, C_6H_3), 129.68 (C^1 , C_6H_3), 146.81 и 152.17 ($C^{2,3}$). ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): -26.80 и -18.46 д ($^1J_{PH}$ 211.1 и 200.8 Гц). Найдено, %: С 67.38; Н 8.25; Р 7.81. $C_{22}H_{31}O_4P$. Вычислено, %: С 67.67; Н 8.00; Р 7.93.

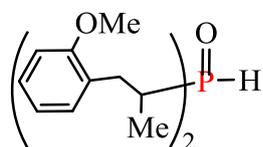


Бис(1-метил-[2-(3,4-диметоксифенил)этил]фосфин (78с), получен

при 300 Вт за 40 мин. Выход 1.61 г (14%). Желтоватое масло, $T_{кип}$ 260°C (5 мм рт.ст.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2997, 2953, 2922, 2862, 2834 (ν Me, MeO, CH, CH_2), 2272 (ν PH), 1589, 1515, 1464, 1452 (δ OMe),

1417, 1262, 1236, 1156, 1140, 1029, 808, 765. ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): -19.14, -25.21 и -31.24 в соотношении 1 : 2.5 : 1, соответственно. Мажорный диастереомер: ЯМР 1H ($CDCl_3$): 1.03 д.д.д (6H, Me, $^3J_{HH}$ 6.8 Гц, $^3J_{HH}$ 12.9 Гц, $^3J_{PH}$ 12.9 Гц), 2.24 м (2H, CH_2), 2.48 м (2H, CH), 2.94 м (2H, CH_2), 3.02 д.м (1H, PH), 3.78 с (12H, OMe), 6.81-7.16 м (6H, C_6H_3). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 18.86 д (Me, $^2J_{PC}$ 16.8 Гц), 25.39 д (CH, $^1J_{PC}$ 10.4 Гц), 37.08 д (CH_2 , $^2J_{PC}$ 14.0 Гц), 55.06 (OMe), 110.55, 111.76 ($C^{2,6}$, C_6H_3), 120.41 (C^5 , C_6H_3), 132.6 уш.м (C^1 , C_6H_3), 146.81 и 148.15 ($C^{3,4}$). ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): -25.21 д ($^1J_{PH}$ 200.8 Гц). Минорные диастереомеры: ЯМР 1H ($CDCl_3$): 0.89 и 1.17 д.д.д (6H, Me, $^3J_{HH}$ 7.05 и 7.8 Гц, $^3J_{HH}$ 12.9 и 11.8 Гц, $^3J_{PH}$ 16.7 и 17.8 Гц), 1.69, 1.83 и 2.57 м (6H, CH и CH_2), 3.03 д.м (1H, PH), 6.81-7.16 м (6H, C_6H_3). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 18.4 д (Me, $^2J_{PC}$ 16.7 Гц), 25.22 д (CH, $^1J_{PC}$ 12.5 Гц), 36.60 д (CH_2 , $^2J_{PC}$ 11.0 Гц), 55.0 (OMe), 110.67 и 111.64 ($C^{2,6}$, C_6H_3), 120.40 (C^5 , C_6H_3), 132.66 уш.м (C^1 , C_6H_3), 147.58 и 148.36 ($C^{3,4}$). ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): -19.14 и -31.24 д ($^1J_{PH}$ 196.0 и 196.2 Гц). Найдено, %: С 67.50; Н 8.18; Р, 7.87. $C_{22}H_{31}O_4P$. Вычислено, %: С 67.67; Н 8.00; Р 7.93.

Бис(1-метил-[2-(2-метоксифенил)этил]фосфиноксид (79а), получен при 200 Вт за 30 мин.

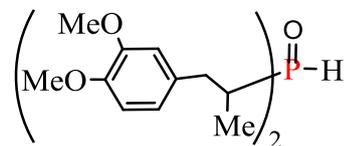


Выход 3.07 г (30%). Желтое масло. ИК, ν , cm^{-1} : 3171, 3068, 3034, 2963, 2935, 2837, 2303 (ν PH), 1714, 1600, 1588, 1494, 1457 (δ OMe), 1439, 1289, 1245 (ν C-O-C), 1202, 1175, 1153, 1125 (ν P=O, δ PH), 1049, 1029, 956, 908, 869, 754 (δ P=O), 681. ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): 50.07, 52.65 и 55.39 в соотношении

1 : 3 : 1, соответственно. Мажорный диастереомер: ЯМР 1H ($CDCl_3$): 1.01-1.13 м (6H, Me), 2.25-2.44 м (2H, CH), 2.40 д (1H, PH, $^1J_{PH}$ 437 Гц), 2.94-3.32 м (2H, CH_2), 3.77 (MeO), 6.82-7.23 м (8H, C_6H_4). ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): 52.65 д ($^1J_{PH}$ 434 Гц). Минорные диастереомеры: ЯМР 1H ($CDCl_3$): 1.11-1.24 м (6H, Me), 2.25-2.44 м (2H, CH), 2.51-2.70 м (2H, CH_2), 2.94-3.32 м (2H, CH_2), 3.76 и 3.78

(MeO), 6.82-7.23 м (8H, C₆H₄). ЯМР ³¹P (CDCl₃): 50.07 д (¹J_{PH} 433 Гц) и 55.39 д (¹J_{PH} 428 Гц). Найдено, %: С 69.05; Н 7.97; Р 8.79. С₂₀Н₂₇О₃Р. Вычислено, %: С 69.35; Н 7.86; Р, 8.94.

Бис(1-метил-[2-(3,4-диметоксифенил)этил]фосфиноксид (79с), получен при 300 Вт за 40 мин. Выход 2.52 г (21%). Желтое масло. ИК, ν, см⁻¹: 2999, 2960, 2873,



2835, 2600, 2287 (ν_{PH}), 2058, 1840, 1605, 1590, 1516, 1464, 1454 (δ OMe), 1418, 1378, 1320, 1263, 1238 (ν C-O-C), 1157 (ν P=O), 1150, 1028 (δ C-O-C), 961, 945, 907, 871, 851, 810, 757 (δ P=O), 663, 625,

560, 508, 461. ЯМР ³¹P (CDCl₃): 47.19, 49.55, 54.38 и 57.83 в соотношении 4.8 : 9.4 : 4.6 : 1, соответственно. Мажорный диастереомер: ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.04 д.д.д (6H, Me, ³J_{HH} 7.1 Гц, ³J_{HH} 19.3 Гц, ³J_{PH} 39.1 Гц), 1.94-2.06 м (2H, CH), 2.59 д.д.д (1H, 1H, CH₂, ³J_{HH} 8.7 Гц, ³J_{HH} 14.2 Гц, ³J_{PH} 15.6 Гц), 2.92-3.04 м (1H, CH₂), 3.85 (12H, MeO), 6.67-6.80 (6H, C₆H₃). ЯМР ¹³C (CDCl₃): 12.49 (Me), 31.88 д (CH, ¹J_{PC} 62.5 Гц), 36.23 д (CH₂, ¹J_{PC} 22.8 Гц), 55.52 (OMe), 111.30 и 112.35 (C^{2,6}), 123.53 (C⁵), 130.53 д (C¹, ³J_{PC} 12.1), 147.44 (C⁴), 148.68 (C³). ЯМР ³¹P (CDCl₃): 49.55 д (¹J_{PH} 430 Гц). Минорный диастереомер **1**: ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.21 д.д.д (6H, Me, ³J_{HH} 6.5 Гц, ³J_{HH} 12.9 Гц, ³J_{PH} 39.0 Гц), 2.10-2.20 м (2H, CH), 2.52 д.д.д (1H, CH₂, ³J_{HH} 9.7 Гц, ³J_{HH} 13.8 Гц, ³J_{PH} 23.7 Гц), 3.14-3.21 м (1H, CH₂), 3.87 (12H, MeO), 6.67-6.97 (6H, C₆H₃). ЯМР ¹³C (CDCl₃): 11.89 (Me), 32.34 д (CH, ¹J_{PC} 63.4 Гц), 34.75 д (CH₂, ¹J_{PC} 22.4 Гц), 55.52 (MeO), 110.97 и 112.13 (C^{2,6}), 121.16 (C⁵), 130.50 д (C¹, ³J_{PC} 11.6 Гц), 147.50 (C⁴), 148.66 (C³). ЯМР ³¹P (CDCl₃): 47.19 д (¹J_{PH} 432 Гц). Минорный диастереомер **2**: ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.18 д.д.д (Me, 6H, ³J_{HH} 5.9 Гц, ³J_{HH} 10.2 Гц, ³J_{PH} 38.1 Гц), 2.28-2.39 м (2H, CH), 2.70 д.д.д (1H, CH₂, ³J_{HH} 8.7 Гц, ³J_{HH} 14.3 Гц, ³J_{PH} 15.5 Гц), 3.23-3.29 м (1H, CH₂), 3.80 (12H, MeO), 6.67-6.97 (6H, C₆H₃). ЯМР ¹³C (CDCl₃): 12.34 (Me), 31.97 д (CH, ¹J_{PC} 61.6 Гц), 34.75 д (CH₂, ¹J_{PC} 22.4 Гц), 55.38 (MeO), 111.07 и 111.89 (C^{2,6}), 121.27 (C⁵), 130.66 д (C¹, ³J_{PC} 12.9 Гц), 147.37 (C⁴), 148.63 (C³). ЯМР ³¹P (CDCl₃): 54.38 д (¹J_{PH} 430 Гц). Минорный диастереомер **3**: ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.19 д.д.д (Me, 6H, ³J_{HH} 7.0 Гц, ³J_{HH} 16.2 Гц, ³J_{PH} 38.2 Гц), 1.94-2.06 м (2H, CH), 2.63-2.75 м (1H, CH₂), 2.92-3.04 м (1H, CH₂), 3.85 (MeO), 6.67-6.97 (6H, C₆H₃). ЯМР ¹³C (CDCl₃): 13.38 (Me), 32.05 д (CH, ¹J_{PC} 63.8 Гц), 34.75 д (CH₂, ¹J_{PC} 22.4 Гц), 55.52 (MeO), 111.07 и 111.93 (C^{2,6}), 121.04 (C⁵), 130.7 д (C¹, ³J_{PC} 10.8 Гц), 147.37 (C⁴), 148.63 (C³). ЯМР ³¹P (CDCl₃): 57.83 д (¹J_{PH} 355 Гц). Найдено, %: С 64.95; Н 7.78; Р, 7.55. С₂₂Н₃₁О₅Р. Вычислено, %: С 65.01; Н 7.69; Р 7.62.

5.6. Фосфорилирование электрофилов Р-Н соединениями

5.6.1. Реакции присоединения

5.6.1.1. Реакции присоединения к алкенам

5.6.1.1.1. Реакции присоединения фосфина (PH_3) к алкенам

5.6.1.1.1.1. Получение фосфина.

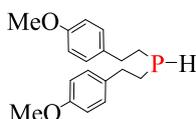
Фосфин получают в виде смеси с водородом в отдельном реакторе путем добавления водного раствора КОН (60%) к суспензии красного фосфора в толуоле. Красный фосфор (15.5 г, 500 ммоль) и толуол (50 мл) помещали в коническую колбу вместимостью 500 мл, снабженную 2-х рогим форштосом, капельной воронкой (совмещенную с отводом для выравнивания давления), насадкой для ввода инертного газа (через капельную воронку), и обратным холодильником в комбинации с отводом для газовой смеси. Колба нагревалась на магнитной мешалке. В капельную воронку добавляли водный раствор теплого 60 мас.% КОН (70 г). Колба соединялась через промывную склянку (содержащую смесь водного КОН (50%) и ДМСО (для разрушения следов $\text{H}_2\text{P}-\text{PH}_2$)) и 2 осушительные склянки (содержащие твердый CaCl_2 и КОН – для дополнительной осушки газа в случае использования ${}^t\text{BuOK}$ или ${}^t\text{BuONa}$) с 4-горлой колбой (250 мл), содержащую смесь основание щелочного металла/ДМСО. Эта вторая колба была оборудована эффективной механической мешалкой в комбинации с газовым барботером и капельной воронки, содержащей смесь электрофила и ДМСО, а также комбинацией выходящего отверстия для газа и термометра. Выход колбы был соединен со склянками, содержащими абсорбенты: 1) первая содержит водн. раствор 10-15% $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ или CuSO_4 и 20% ДМСО (для улавливания непрореагировавшего фосфина и превращения его в фосфид меди); 2) второй содержит конц. H_2SO_4 для улавливания следов фосфина и превращения его в сульфат фосфония). Содержимое первой колбы нагревали в пределах 25-70°C (для точной регулировки количества выделяющейся фосфин-водородной смеси), второй колбы - до требуемой температуры. Скорость этого добавления регулировали так, чтобы PH_3/H_2 смесь выделялась со скоростью 40-60 пузырьков в минуту. Для насыщения реакционной смеси 2-ой колбы фосфином требуется обычно 20-30 мин, после чего можно начинать добавление электрофила.

5.6.1.1.1.2. Реакция фосфина с 4-Метоксистиролом

5.6.1.1.1.2.1. Синтез бис[2-(4-метоксифенил)этил]фосфина

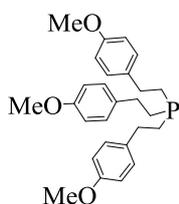
Суспензию $\text{KOH}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (10.00 г, 15.60 ммоль), ДМСО (40 мл), H_2O (1.5 мл) и гидрохинона (0.03 г) продували аргоном и насыщали фосфином. К этой суспензии по каплям добавляют

раствор 1-метокси-4-винилбензола (7.00 г, 52.17 ммоль) в ДМСО (5 мл) при 70°C в течение 1.5 ч при перемешивании и непрерывном барботировании фосфина. Реакционную смесь дополнительно нагревали (70°C) в течение 0.5 ч в потоке фосфина, а затем подачу фосфина останавливали. В спектре ^{31}P ЯМР наблюдаются следующие сигналы: -137.76 (т, $^1J_{\text{PH}}$ 227.5 Гц) для **2** - [(4-метоксифенил)этил]фосфина и -71.08 (д, $^1J_{\text{PH}}$ 200.5 Гц) для фосфина **1** в соотношении 1 : 10. Смесь продували аргоном, охлаждали, разбавляли водой (100 мл) и экстрагировали толуолом (2×50 мл). Толуольный экстракт промывали водой (2×40 мл), сушили над K_2CO_3 , толуол отгоняли и остаток фракционировали в вакууме, давая 5.28 г (67%) вторичного фосфина **1**, бесцветного прозрачного масла, $T_{\text{кип}}$ 221°C (1 Торр). ЯМР ^1H (CDCl_3): 1.66-1.76 (m, 2H, CH_2P), 1.82-1.91 (m, 2H, CH_2P), 2.63-2.71 (m, 4H, CH_2Ar), 3.08 (d, 1H, $^1J_{\text{PH}}$ 200.3 Гц, PH), 3.70 (s, 6H, MeO), 6.77 и 7.03 (m, 8H, Ar). ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 22.71 (d, $^2J_{\text{PC}}$ 11.2 Гц, CH_2Ar), 33.86 (d, $^1J_{\text{PC}}$ 10.3 Гц, CH_2P), 55.36 (MeO), 114.01 (C-2 в Ar), 129.27 (C-3 в Ar), 134.68 (d, $^3J_{\text{PC}}$ 8.4 Гц, C-1 в Ar), 158.13 (C-4 в Ar). ЯМР ^{31}P (CDCl_3): -71.08 (д, $^1J_{\text{PH}}$ 200.5 Гц). ИК (пленка): 3100, 3060, 3002, 2925, 2838, 2266, 1610, 1582, 1513, 1463, 1443, 1350, 1245, 1177, 1107, 1033, 821, 721, 549, 514 cm^{-1} . Вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{P}$ (302.35): C, 71.50; H, 7.67; P, 10.24%. Найдено: C, 71.47; H, 7.43; P, 9.91%.



5.6.1.1.1.2. Синтез трис[2-(4-метоксифенил)этил]фосфина

Суспензию $\text{KOH}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (20.00 г, 307.19 ммоль), ДМСО (50 мл), H_2O (1.5 мл) и гидрохинона (0.03 г) продували аргоном и насыщали фосфином. К этой суспензии добавляли по каплям раствор 1-метокси-4-винилбензола (3.40 г, 25.34 ммоль) в ДМСО (5 мл) в течение 40 мин при 70°C при перемешивании и непрерывном барботировании фосфина. Подачу фосфина прекращали, смесь продували аргоном и добавляли раствор 1-метокси-4-винилбензола (1.60 г, 11.92 ммоль) в ДМСО (5 мл). Реакционную смесь нагревали (100°C) и перемешивали в течение 1 часа, затем охлаждали, разбавляли водой (100 мл) и экстрагировали толуолом (2×70 мл). Толуольный экстракт промывали водой (2×50 мл), сушили над K_2CO_3 , толуол удаляли. Остаток растворяли в гексане (20 мл), оставшуюся часть отфильтровывали. Растворитель удаляли и остаток сушили в вакууме, получали 4.34 г (80%) фосфина **2** в виде желтоватого масла. ЯМР ^1H (CDCl_3): 1.68-1.71 (m, 6H, CH_2P), 2.63-2.69 (m, 6H, CH_2Ar), 3.74 (s, 9H, MeO), 6.80 и 7.07 (m, 12H, Ar). ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 29.22 (d, $^2J_{\text{PC}}$ 13.9 Гц, CH_2Ar), 31.36 (d, $^1J_{\text{PC}}$ 13.9 Гц, CH_2P), 55.22 (MeO), 113.85 (C-2 в Ar), 129.02 (C-3 в Ar), 134.97 (d, $^3J_{\text{PC}}$ 10.3 Гц, C-1 в Ar), 157.87 (C-4 в Ar). ЯМР ^{31}P (CDCl_3): -28.13. ИК (пленка): 3007, 2930, 2834, 1610, 1512, 1460, 1440, 1301, 1244, 1178, 1034, 849, 816, 717, 704, 544, 523 cm^{-1} .

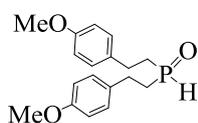


Вычислено для $C_{27}H_{33}O_3P$ (436.52): С, 74.29; Н, 7.62; Р, 7.10%. Найдено: С, 73.98; Н, 7.69; Р, 6.91%.

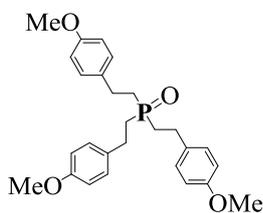
5.6.1.1.2.3. Синтез фосфиноксидов бис[2-(4-метоксифенил)этил]- и трис[2-(4-метоксифенил)этил]фосфиноксидов (общая процедура)

К раствору фосфина **63d** или **80** (3.31 ммоль) в этаноле (20 мл) добавляли 35%-ный водный раствор H_2O_2 (0.32 мл, ~ 3.31 ммоль). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 часа, растворитель отгоняли в вакууме, остаток растворяли в хлороформе (2 мл) и пересаждали в гексан (10 мл) и образовавшийся продукт сушили в вакууме.

Бис[2-(4-метоксифенил)этил]фосфиноксид (81a), белый порошок, Выход 94%, 0.99 г, $T_{пл}$ 84-86°C (гексан). ЯМР 1H ($CDCl_3$): 1.95-2.02 (m, 2H, CH_2P), 2.11-2.17 (m, 2H, CH_2P), 2.86-2.96 (m, 4H, CH_2Ar), 3.80 (s, 6H, MeO), 6.87 (d, 1H, $^1J_{PH}$ 452.6 Гц, PH), 6.84 и 7.12 (m, 8H, Ar). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 26.82 (CH_2Ar), 30.24 (d, $^1J_{PC}$ 64.6 Гц, CH_2P), 55.12 (MeO), 113.99 (C-2 в Ar), 129.00 (C-3 в Ar), 131.88 (d, $^3J_{PC}$ 13.0 Гц, C-1 в Ar), 158.20 (C-4 в Ar). ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): 33.11 (d, $^1J_{PH}$ 453.0 Гц). ИК (KBr): 3005, 2958, 2905, 2839, 2299, 1611, 1514, 1453, 1303, 1249, 1178, 1161, 1136, 1115, 1032, 851, 720, 517 cm^{-1} . Вычислено для $C_{18}H_{23}O_3P$ (318.35): С, 67.91; Н, 7.28; Р, 9.73%. Найдено: С, 67.87; Н, 7.13; Р, 9.93%.



Трис[2-(4-метоксифенил)этил]фосфиноксид (64), белый порошок, Выход 98%, 1.02 г, $T_{пл}$ 129-131°C (гексан). ЯМР 1H ($CDCl_3$): 1.92-2.00 (m, 6H, CH_2P), 2.79-2.86 (m, 6H, CH_2Ar), 3.76 (m, 9H, MeO), 6.81 и 7.06 (m, 12H, Ar). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 26.91 (CH_2Ar), 30.40 (d, $^1J_{PC}$ 61.5 Гц, CH_2P), 55.28 (MeO), 114.10 (C-2 в Ar), 129.04 (C-3 в Ar), 132.75 (d, $^3J_{PC}$ 12.4 Гц, C-1 в Ar), 158.56 (C-4 в Ar). ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): 47.01 с. ИК (KBr): 3015, 2954, 2932, 2835, 1610, 1512, 1461, 1440, 1301, 1243, 1180, 1161, 1033, 851, 817, 788, 751 cm^{-1} . Вычислено для $C_{27}H_{33}O_4P$ (452.52): С, 71.66; Н, 7.35; Р, 6.84%. Найдено: С, 71.57; Н, 7.33; Р, 6.70%.

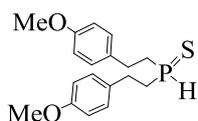


5.6.1.1.2.4. Синтез фосфинсульфидов **81b**, **82a** и фосфинселенидов **81c**, **82b** (общая процедура)

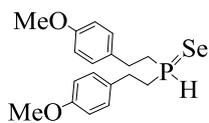
Смесь фосфина **63d** или **80** (6.61 ммоль), элементной серы или селена (6.61 ммоль) и толуола (30 мл) перемешивали при комнатной температуре в течение 1 часа в атмосфере аргона. Затем толуол отгоняли, остаток промывали гексаном (10 мл), полученный продукт сушили в вакууме с получением целевых соединений.

Бис[2-(4-метоксифенил)этил]фосфинсульфид (81b), белый порошок, Выход 97%, 2.15 г, $T_{пл}$ 110-112°C (толуол). ЯМР 1H ($CDCl_3$): 2.06-2.20 (m, 4H, CH_2P), 2.87-3.02 (m, 4H, CH_2Ar), 3.80 (s,

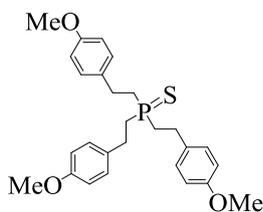
6H, MeO), 6.45 (d, 1H, $^1J_{PH}$ 440.5 Гц, PH), 6.84 и 7.00 (m, 8H, Ar). ЯМР ^{13}C (CDCl₃): 28.05 (CH₂Ar), 32.12 (d, $^1J_{PC}$ 50.7 Гц, CH₂P), 55.33 (MeO), 114.19 (C-2 в Ar), 129.39 (C-3 в Ar), 131.83 (d, $^3J_{PC}$ 12.4 Гц, C-1 в Ar), 158.43 (C-4 в Ar). ЯМР ^{31}P (CDCl₃): 20.64 (д, $^1J_{PH}$ 440.5 Гц). ИК (KBr): 3100, 3010, 2921, 2938, 2906, 2839, 2299, 1610, 1514, 1457, 1445, 1301, 1245, 1177, 1143, 1028, 995, 836, 815, 731, 597, 532, 522 см⁻¹. Вычислено для C₁₈H₂₃O₂PS (334.41): C, 64.65; H, 6.93; P, 9.26, S, 9.59%. Найдено: C, 64.67; H, 6.90; P, 9.11; S, 9.34%.



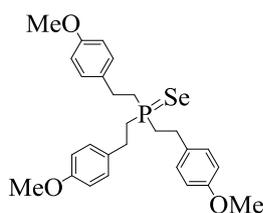
Бис[2-(4-метоксифенил)этил]фосфинселенид (81c), белый порошок, Выход 98%, 2.47 г, T_{пл} 114-115°C (EtOH). ЯМР 1H (CDCl₃): 2.17-2.29 (m, 4H, CH₂P), 2.32-2.40 (m, 2H, CH₂P), 2.87-3.06 (m, 2H, CH₂Ar), 3.80 (s, 6H, MeO), 5.97 (d, 1H, $^1J_{PH}$ 442.1 Гц, PH), 6.84 и 7.14 (m, 8H, Ar). ЯМР ^{13}C (CDCl₃): 28.86 (CH₂Ar), 31.00 (d, $^1J_{PC}$ 43.5 Гц, CH₂P), 55.34 (MeO), 114.21 (C-2 в Ar), 129.43 (C-3 в Ar), 131.57 (d, $^3J_{PC}$ 12.0 Гц, C-1 в Ar), 158.47 (C-4 в Ar). ЯМР ^{31}P (CDCl₃): 1.88 (d, $^1J_{PH}$ 442.1 Гц). ЯМР ^{77}Se (CDCl₃): -414.83 (d, $^1J_{PSe}$ 707.1 Гц). ИК (KBr): 3100, 3010, 2967, 2841, 2343, 1610, 1514, 1457, 1445, 1319, 1245, 1178, 1142, 1102, 1028, 1002, 997, 852, 835, 814, 788, 764, 738, 723, 546, 521, 462, 433 см⁻¹. Вычислено для C₁₈H₂₃O₂PSe (381.31): C, 56.70; H, 6.08; P, 8.12, Se, 20.71%. Найдено: C, 56.60; H, 8.19; P, 8.01; Se, 20.49%.



Трис[2-(4-метоксифенил)этил]фосфинсульфид (82a), белый порошок, Выход 98%, 1.58 г, T_{пл} 115-117°C (гексан). ЯМР 1H (CDCl₃): 2.03-2.10 (m, 6H, CH₂P), 2.82-2.90 (m, 6H, CH₂Ar), 3.77 (s, 9H, MeO), 6.81 и 7.06 (m, 12H, Ar). ЯМР ^{13}C (CDCl₃): 27.78 (CH₂Ar), 33.09 (d, $^1J_{PC}$ 29.5 Гц, CH₂P), 55.34 (MeO), 114.14 (C-2 в Ar), 129.28 (C-3 в Ar), 132.62 (d, $^3J_{PC}$ 13.9 Гц, C-1 в Ar), 158.34 (C-4 в Ar). ЯМР ^{31}P (CDCl₃): 48.28. ИК (KBr): 3032, 3007, 2953, 2933, 2835, 1609, 1514, 1467, 1445, 1301, 1273, 1247, 1174, 1138, 1032, 947, 789, 743, 588, 548, 522 см⁻¹. Вычисление для C₂₇H₃₃O₃PS (468.59): C, 69.21; H, 7.10; P, 6.61; S, 6.84%. Найдено: C, 69.27; H, 7.05; P, 6.49; S, 6.71%.



Трис[2-(4-метоксифенил)этил]фосфинселенид (82b), белый порошок, Выход 99%, 1.75 г, T_{пл} 123-125°C (гексан). ЯМР 1H (CDCl₃): 2.12-2.19 (m, 6H, CH₂P), 2.81-2.87 (m, 6H, CH₂Ar), 3.76 (s, 9H, MeO), 6.80 и 7.06 (m, 12H, Ar). ЯМР ^{13}C (CDCl₃): 28.52 (CH₂Ar), 32.64 (d, $^1J_{PC}$ 40.3 Гц, CH₂P), 55.33 (MeO), 114.14 (C-2 в Ar), 129.31 (C-3 в Ar), 132.35 (d, $^3J_{PC}$ 13.2 Гц, C-1 в Ar), 158.37 (C-4 в Ar). ЯМР ^{31}P (CDCl₃): 37.05. ЯМР ^{77}Se (CDCl₃): -387.27 (d, $^1J_{PSe}$ 691.3 Гц). ИК (KBr): 3031, 2952, 2932, 2834, 1610, 1514, 1465, 1444, 1301, 1246, 1172, 1138, 1127, 1032, 947, 810, 781,



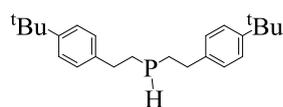
741, 677, 550, 520, 466 cm^{-1} . Вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{PSe}$ (515.48): C, 62.91; H, 6.45; P, 6.01; Se, 15.32%. Найдено: C, 62.93; H, 6.59; P, 5.88; Se, 15.45%.

5.6.1.1.3. Реакция фосфина с 4-*трет*-бутилстиролом

5.6.1.1.3.1. Получение бис[4-(*трет*-бутил)фенэтил]фосфина

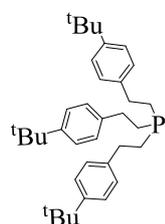
Раствор 4-*трет*-бутилстирола (8.3 г, 51.8 ммоль) в ДМСО (5 мл) добавляли по каплям в течение 2 ч к суспензии $\text{KOH}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (10 г, 178.6 ммоль), ДМСО (40 мл) и воды (1.5 мл), продуваемой аргоном и насыщенной фосфином, при 70°C при постоянном нагнетании и барботировании фосфина. Реакционную смесь дополнительно нагревали (70°C) в течение 1 ч в потоке фосфина, после чего подачу фосфина прекращали. Смесь продували аргоном (чтобы удалить PH_3), охлаждали, разбавляли водой и экстрагировали бензолом. Бензольный экстракт промывали водой, сушили над K_2CO_3 , бензол отгоняли и остаток фракционировали в вакууме, возвращали 2.1 г 4-*трет*-бутилстирола (конверсия 75%). Остаток промывали гексаном (10 мл) и сушили в вакууме, получая 6 г (87%, рассчитано с конверсией 4-*трет*-бутилстирола) фосфина **83**.

Белый порошок, $T_{\text{пл}}$ 138-139°C (гексан). ЯМР ^1H (C_6D_6): 1.35 (s, 18H, CH_3), 1.71-1.79 и 1.83-1.91 (m, 4H, CH_2P), 2.74-2.81 (m, 4H, CH_2Ar), 3.27 (dq, 1H, $^1J_{\text{PH}}$ 195.3 Гц, $^3J_{\text{HH}}$ 7 Гц), 7.15-7.17 и 7.36-7.38 (m, 8H, Ar). ЯМР ^{13}C (C_6D_6): 22.31 (d, CH_2P , $^1J_{\text{PC}}$ 11.9 Гц), 31.08 (CH_3), 33.90 (CCH_3), 34.03 (d, CH_2Ar , $^1J_{\text{PC}}$ 10.7 Гц), 125.07 (C_oAr), 127.80 (C_mAr), 139.35 (d, C_iAr , $^3J_{\text{PC}}$ 8.0.), 148.32 (C_pAr); ЯМР ^{31}P (CDCl_3): -68.67 (d, $^1J_{\text{PH}}$ 195.9 Гц). Вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{P}$ (%): C, 81.31; H, 9.95; P, 8.74. Найдено (%): C, 81.47; H, 10.03; P, 8.81.



5.6.1.1.3.2. Получение трис[4-(*трет*-бутил)фенэтил]фосфина

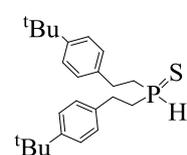
Раствор 5.5 г (34.3 ммоль) 4-*трет*-бутилстирола в 6.5 мл ДМСО добавляли по каплям в течение 1 ч 40 мин к суспензии $\text{KOH}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (20 г, 357.1 ммоль), ДМСО (60 мл) и воды (1.5 мл). Затем реакционную колбу продували аргоном и насыщали фосфином при 70°C при постоянном нагнетании и барботировании фосфина. Подачу фосфина прекращали, продували аргон (чтобы удалить PH_3) и добавляли раствор 4-*трет*-бутилстирола (2.8 г, 17.5 ммоль). Реакционную смесь нагревали (120°C) и выдерживали 1 ч, затем охлаждали, разбавляли водой и экстрагировали толуолом. Толуольный экстракт промывали водой, сушили над K_2CO_3 , толуол удаляли, остаток промывали гексаном (10 мл) и сушили в вакууме, получая 6.1 г (69%) фосфина **63b**.



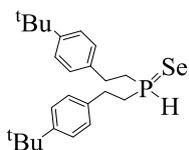
Бесцветный порошок, $T_{\text{пл}}$ 114-116°C (гексан). ЯМР ^1H (C_6D_6): 1.37 (s, 27H, CH_3), 1.75-1.79 (m, 6H, CH_2P), 2.08-2.86 (m, 6H, CH_2Ar), 7.20-7.26 и 7.39-7.40 (m, 12H, Ar); ЯМР ^{13}C (C_6D_6): 29.55 (d, CH_2P , $^1J_{\text{PC}}$ 14.5 Гц), 31.40 (CH_3), 32.14 (d, CH_2Ar , $^2J_{\text{PC}}$

14.5 Гц), 34.25 (CCH₃), 127.64 (C_oAr), 127.87 (C_mAr), 140.24 (d, C_iAr, ³J_{PC} 9.5 Гц), 148.63 (C_pAr); ЯМР ³¹P (CDCl₃): -26.57 с. Вычислено для C₃₆H₅₁P (%): С, 84.00; Н, 9.99; Р, 6.02; Найдено (%): С, 83.96; Н, 9.83; Р, 5.81.

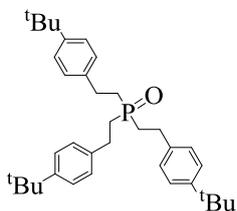
Бис[4-(*трет*-бутил)фенэтил]фосфиноксид (61): Выход 93%; Белый порошок, T_{пл} 132-134°C (гексан). ЯМР ¹H (C₆D₆): 1.28 (s, 18H, CH₃), 2.03-2.10 (m, 4H, CH₂P), 2.86-2.93 (m, 4H, CH₂Ar), 6.87 (d, 1H, PH, ¹J_{PH} 454.6 Гц), 7.10-7.28 (m, 8H, C₆H₄); ЯМР ¹³C (C₆D₆): 27.26 (CH₂Ar), 29.96 (d, CH₂P, ¹J_{PC} 63.4 Гц), 31.37 (CH₃), 34.43 (CCH₃), 125.65 (C_oAr), 127.85 (C_mAr), 137.04 (d, C_iAr, ³J_{PC} 12.8 Гц), 149.60 (C_pAr); ЯМР ³¹P (CDCl₃): 33.13 (d, ¹J_{PH} 454.6 Гц). Вычислено для C₂₄H₃₅OP (%): С, 77.80; Н, 9.52; Р, 8.36; Найдено (%): С, 77.67; Н, 9.13; Р, 7.93.



Бис[4-(*трет*-бутил)фенэтил]фосфинсульфид (84a): Выход 90%; Белый порошок, T_{пл} 125-126°C (гексан). ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.28 (s, 18H, CH₃), 2.08-2.33 (m, 4H, CH₂P), 2.85-3.06 (m, 4H, CH₂Ar), 6.47 (d, 1H, PH, ¹J_{PH} 439.6 Гц), 7.11-7.31 (m, 8H, Ar); ЯМР ¹³C (CDCl₃): 28.35 (CH₂Ar), 31.34 (Me), 31.81 (d, CH₂P, ¹J_{PC} 50.2 Гц), 34.43 (CMe₃), 125.64 (C_oAr), 127.99 (C_mAr), 136.76 (d, C_iAr, ³J_{PC} 12.5 Гц), 149.64 (C_pAr); ЯМР ³¹P (CDCl₃): 20.47 (d, ¹J_{PH} 439.6 Гц). ИК (KBr): 3091, 3055, 3023 (ν=CH_{Ar}), 2957, 2904, 2864 (νCH), 2328 (νPH), 1570, 1517 (νC=C_{Ar}), 1464, 1443 (δCH₂), 1393, 1363, 1268 (δCH₃), 1144, 1108, 1006, 951, 910, 814 (δCH_{Ar}), 561, 549 (νP=S). УФ (MeCN): 213, 219, 224 (пл.), 245, 256, 263, 272. Вычислено для C₂₄H₃₅PS (%): С, 74.57; Н, 9.13; S, 8.22; Р, 8.01; Найдено (%): С, 74.37; Н, 9.23; S, 8.29; Р, 8.21.



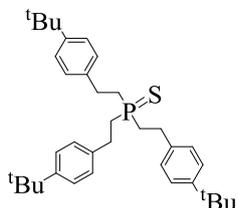
Бис[4-(*трет*-бутил)фенэтил]фосфинселенид (84b): Выход 91%; Белый порошок, T_{пл} 93-95°C (гексан). ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.28 (s, 18H, CH₃), 2.19-2.40 (m, 4H, CH₂P), 2.85-3.05 (m, 4H, CH₂Ar), 6.02 (d, 1H, PH, ¹J_{PH} 433.1 Гц), 7.11-7.13 и 7.29-7.31 (m, 8H, Ar); ЯМР ¹³C (CDCl₃): 29.17 (CH₂Ar), 30.24 (d, CH₂P, ¹J_{PC} 43.9 Гц), 31.34 (CH₃), 34.44 (CCH₃), 125.66 (C_oAr), 128.02 (C_mAr), 136.51 (d, C_iAr, ³J_{PC} 12.5 Гц), 149.70 (C_pAr); ЯМР ³¹P (CDCl₃): 3.37 (d, ¹J_{PH} 433.1 Гц); ЯМР ⁷⁷Se (CDCl₃): -417.76 (d, ¹J_{PSe} 706.9 Гц). Вычислено для C₂₄H₃₅PSe (%): С, 66.50; Н, 8.14; Р, 7.15; Se, 18.22; Найдено (%): С, 66.56; Н, 8.19; Р, 7.17; Se, 17.98.



Трис[4-(*трет*-бутил)фенэтил]фосфиноксид (59): Выход 98%; Белый порошок, T_{пл} 145-146°C (бензол). ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.31 (s, 27H, CH₃), 2.03-2.04 (m, 6H, CH₂P), 2.89-2.91 (m, 6H, CH₂Ar), 7.11-7.34 (m, 12H, Ar); ЯМР ¹³C (CDCl₃): 27.31 (CH₂Ar), 30.15 (d, CH₂P, ¹J_{PC} 62.3 Гц), 31.40 (CH₃), 34.46

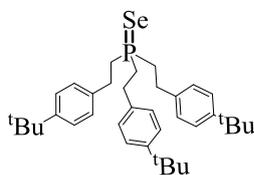
(CCH₃), 125.66 (C_oAr), 127.80 (C_mAr), 137.86 (d, C_iAr, ³J_{PC} 12.7 Гц), 149.48 (C_pAr); ЯМР ³¹P (CDCl₃): 47.21. Вычислено для C₃₆H₅₁OP (%): С, 81.46; Н, 9.69; Р, 5.84; Найдено (%): С, 81.57; Н, 9.73; Р, 5.81%.

Трис[4-(*трет*-бутил)фенэтил]фосфинсульфид (62b): Выход 83%; Белый порошок, T_{пл} 144-



146°C (гексан). ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.33 (s, 27 H, CH₃), 2.12-2.14 (m, 6H, CH₂P), 2.92-2.94 (m, 6H, CH₂Ar), 7.15 и 7.33 (m, 12H, Ar). ЯМР ¹³C (CDCl₃): 28.12 (CH₂Ar), 31.40 (CH₃), 32.82 (d, CH₂P, ¹J_{PC} 47.6 Гц), 34.45 (CCH₃), 125.63 (C_oAr), 127.96 (C_mAr), 137.534 (d, C_iAr, ³J_{PC} 13.6 Гц), 149.51 (C_pAr). ЯМР ³¹P (CDCl₃): 48.69. Вычислено для C₃₆H₅₁PS (%): С, 79.07; Н, 9.40; Р, 5.66; S, 5.86; Найдено (%): С,

79.27; Н, 9.23; Р, 5.41; S, 5.84.



Трис[4-(*трет*-бутил)фенэтил]фосфинселенид (85): Выход 83%; Белый

порошок, T_{пл} 144-146°C (гексан). ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.33 (s, 27H, CH₃), 2.23-

2.38 (m, 6H, CH₂P), 2.92-2.93 (m, 6H, CH₂Ar), 7.15 и 7.32 (m, 12H, Ar). ЯМР

¹³C (CDCl₃): 28.85 (CH₂Ar), 31.52 (CH₃), 32.37 (d, CH₂P, ¹J_{PC} 40.8 Гц), 34.46

(CCH₃), 125.64 (C_oAr), 127.99 (C_mAr), 137.28 (d, C_iAr, ³J_{PC} 14.0 Гц), 149.57 (C_pAr). ЯМР ³¹P (CDCl₃): 36.79. Вычислено для C₃₆H₅₁PSe (%): С, 72.83; Н, 8.66; Р, 5.22; Se, 13.30; Найдено (%):

С, 72.63; Н, 8.89; Р, 5.25; Se, 13.45.

5.6.1.1.4. Реакция фосфина с фуллереном C₆₀

5.6.1.1.4.1. Взаимодействие фуллерена C₆₀ с фосфином в 1,2-ксилоле.

Предварительно растворяли фуллерен C₆₀ (102 мг) в 1,2-ксилоле (70 мл) при 60-70°C путем перемешивания на магнитной мешалке. Только после того как раствор стал гомогенным, через раствор C₆₀ и ДАК (25 мг) в 1,2-ксилоле пропускали сухой ток фосфино-водородной смеси в течение 6 ч при 65°C и постоянном перемешивании. Ток фосфина прекращали, нагрев убирали и суспензию оставляли в атмосфере фосфина на 10 ч. Затем бóльшую часть ксилола сливали с выпавшего осадка, последний центрифугировали, промывали эфиром (2×5 мл), сушили в вакууме. В итоге получили 36 мг олигофуллерена **89a** (выход 32% на прореагировавший C₆₀, порошок коричневого цвета, слабо растворим в горячем ДМСО и CS₂ и не растворим в CHCl₃, ТГФ и воде). Из ксилола возвращали 31 мг непрореагировавшего C₆₀ (конверсия 70%).

T_{пл} > 300°C (с разложением). Элементный анализ (сжигание). Найдено (%): С 63.78, Н 3.92, Р 9.35. РСЭДМА: Найдено (%): С 63.59, Р 9.49. Вычислено для H[H₂C₆₀(PO₂H₂)₃]₂(PO₃H₂)·20H₂O (%): С 63.28, Н 2.61, Р 9.52. (Мол.вес 2277).

Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6): 7.31 м.д., 7.20 с., 7.07 с., 6.99 с., 6.94 с., 6.72 (д., $J_{PH} = 642$, 6H-PH), 3.37 (с., 7H-OH); Спектр ЯМР ^{31}P (ДМСО- d_6): 1.93 и -0.57 (~ 7:1). ИК (KBr): 527 (νC_{60}), 619, 742, 846, 939 (пл., $\nu\text{P-C}$), 1002 (δOH), 1050 (пл., $\nu\text{P-O}$), 1163 ($\nu\text{PO}_2^{\text{as}}$), 1172 ($\nu\text{P=O}$), 1182 (νC_{60}), 1399, 1419, 1427 (νC_{60}), 1459, 1492 (δCH), 1633 (уш., $\nu\text{C=C}$, νOH^{C}), 2329 (νPH), 2408 (уш., νOH^{B}), 2677 (уш., νOH^{A}), 2928, 2975, 3014, 3142, 3257 (νCH), 3427 (νOH , P-OH).

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

Через гомогенный раствор фуллерена C_{60} (100 мг) и ДАК (25 мг) в 1,4-ксилоле (60 мл) пропускали сухой ток фосфино-водородной смеси в течение 11 ч при 65°C и постоянном перемешивании. Ток фосфина прекращали, нагрев убрали и суспензию оставляли в атмосфере фосфина на 10 ч. Затем большую часть ксилола сливали с выпавшего осадка, последний центрифугировали, промывали эфиром (2×5 мл), сушили в вакууме. Получили 20 мг олигофуллерена **89b** (выход 18% на прореагировавший C_{60} , коричневый порошок, слабо растворим в горячем ДМСО и CS_2 и не растворим в CHCl_3 , ТГФ и воде). Возвращали 24 мг C_{60} (конверсия 76%).

$T_{\text{пл}} > 300^\circ\text{C}$ (с разл.). Элементный анализ (сжигание). Найдено (%): С 68.86, Н 2.02, Р 11.95. РСЭДМА, найдено (%): С 68.40, Р 12.01. Вычислено для $[\text{H}_3\text{C}_{60}]_2(\text{PO}_2\text{H}_2)_3(\text{PO}_3\text{H}_2)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (%): С 68.59, Н 1.34, Р 11.79. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6): 7.04 (с., C_{60}H), 7.07 (с., C_{60}H), 7.10 (с., C_{60}H), 6.69 (д., $J_{PH} = 635$, 3H-PH), 3.67 (с., H-OH).

Спектр ЯМР ^{31}P (ДМСО- d_6): 2.09 и -0.13 (~ 1:1.5). ИК (KBr): 526 (νC_{60}), 942 (пл., $\delta\text{P-OH}$), 1001 (δOH , $\nu\text{PO}_2^{\text{s}}$), 1160 ($\nu\text{PO}_2^{\text{as}}$, $\nu\text{P=O}$), 1182 (νC_{60}), 1208, 1402, 1428 (νC_{60}), 1459, 1513 (δCH), 1630 ($\nu\text{C=C}$, νOH^{C}), 2327 (νPH), 2422 (νOH^{B}), 2680 (νOH^{A}), 2851, 2918, 2976 (νCH), 3264, 3433 (νOH , P-OH).

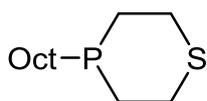
5.6.1.1.2. Реакции присоединения первичных фосфинов к винильным соединениям

5.6.1.1.2.1. Циклоприсоединение первичных фосфинов к дивинилсульфиду.

(Общая методика)

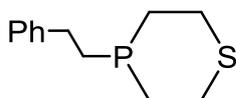
В ампулу продутую аргоном помещали 1.0 ммоль фосфина **91a** или **91b**, 1.0 ммоль дивинилсульфида и 0.012 г (5 мас%) ДАК. Ампулу запаивали и реакционную смесь нагревали при температуре $65\text{--}70^\circ\text{C}$ в течение 30 ч (для OstPH_2) или 40 ч (для $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2$). Распаянную ампулу присоединяли к вакуумной системе и нагревали при температуре 100°C (1 мм рт. ст.) в течение 1 ч, чтобы удалить непрореагировавшие исходные реагенты. Целевые тиафосфинаны очищали колоночной хроматографией на Al_2O_3 (3 см, элюент диэтиловый эфир).

4-Октил-1,4-тиафосфинан (92a). Выход 0.11 г (51%). Вязкая неперегоняющаяся жидкость.



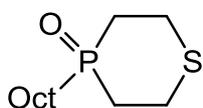
Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 0.86 (т, 3H, Me, $^2J_{\text{HH}} = 6.3$ Гц), 1.25-1.41 (м, 8H, $(\text{CH}_2)_4\text{Me}$), 1.39-1.68 (м, 4H, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{P}$); 1.81-2.08 (м, 6H, CH_2P), 2.59-2.78 (м, 4H, CH_2S). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 14.04 (Me), 19.89 (MeCH_2), 22.61 (EtCH_2), 23.40 (BuCH_2), 25.50 (д, CH_2S , $^2J_{\text{PC}} = 12.0$ Гц), 25.98 (д, AmCH_2 , $^3J_{\text{PC}} = 4.3$ Гц), 29.20 (д, PCH_2 , $^1J_{\text{PC}} = 13.7$ Гц), 29.24 (д, гептил- CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 12.6$ Гц), 31.25 (д, HexCH_2 , $^2J_{\text{PC}} = 11.1$ Гц), 31.81 (PrCH_2). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): -27.66. Найдено, %: С 61.95; Н 10.50; Р 13.58; S 13.22. $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{PS}$. Вычислено, %: С 62.03; Н 10.84; Р 13.33; S 13.80.

4-(2-Фенилэтил)-1,4-тиафосфинан (92b). Выход 0.20 г (89%). Вязкая неперегоняющаяся



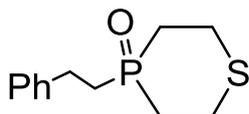
жидкость. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 1.71-1.73 (м, 6H, CH_2P); 2.56-2.64 (м, 4H, CH_2S); 2.71-2.74 (м, 2H, CH_2Ph); 7.17-7.27 (м, 5H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 27.22 (д, CH_2S , $^2J_{\text{P-C}} = 16.3$ Гц), 28.82 (д, CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 18.4$ Гц), 28.91 (д, гептил- CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 14.6$ Гц), 32.27 (д, CH_2Ph , $^2J_{\text{PC}} = 15.7$ Гц), 126.03 (C^p); 128.0 (См), 128.41 (C^o), 142.23 д (C^i , $^3J_{\text{PC}} = 10.3$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): -26.94. Найдено, %: С 64.55; Н 7.50; Р 13.78; S 14.29. $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{PS}$. Вычислено, %: С 64.26; Н 7.64; Р 13.81; S 14.30.

4-Октил-1,4-тиафосфинаноксид (93a). Тиафосфинан **92a** (0.10 г, 0.40 ммоль) растворяли в 1

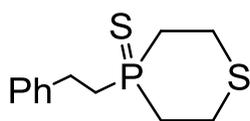


мл CDCl_3 и окисляли кислородом воздуха в течение 10 ч, растворитель удаляли. Выход 0.10 г (93%). Бесцветное масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 0.87 (т, 3H, Me, $^2J_{\text{HH}} = 6.3$ Гц); 1.24-1.27 (м, 8H, $(\text{CH}_2)_4\text{Me}$); 1.37-1.40 (м, 2H, BuCH_2); 1.50-1.75 (м, 4H, $\text{Am}(\text{CH}_2)_2$); 1.81-2.19 (м, 6H, PCH_2); 2.65-2.83 (м, 4H, CH_2S). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 14.14 (Me), 20.09 (MeCH_2), 22.66 (EtCH_2), 24.03 и 25.06 (д, CH_2S , $^2J_{\text{PC}} = 6.0$ Гц), 28.50 (д, BuCH_2 , $^4J_{\text{PC}} = 3.6$ Гц), 30.45 (д, HexCH_2 , $^2J_{\text{PC}} = 15.4$ Гц), 30.75 (д, AmCH_2 , $^3J_{\text{PC}} = 13.6$ Гц), 31.55 (PrCH_2), 31.75 (д, PCH_2 , $^1J_{\text{PC}} = 51.2$ Гц), 32.59 (д, гептил- CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 53.0$). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 38.05. Найдено, %: С 58.55; Н 10.50; Р 12.78; S 13.29. $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OPS}$. Вычислено, %: С 58.03; Н 10.15; Р 12.47; S 12.91.

4-(2-Фенилэтил)-1,4-тиафосфинаноксид (93b). Тиафосфинан **92b** (0.20 г,



0.89 ммоль) растворяли в 5 мл CHCl_3 и барботировали воздух в течение 45 ч, растворитель удаляли. Выход 0.21 г (98%). Бесцветное масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 1.81-2.08 м (6H, PCH_2); 2.81-2.99 м (4H, PhCH_2); 7.20-7.34 м (5H, Ph). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 45.12. Найдено, %: С 60.25; Н 7.30; Р 12.78; S 13.19. $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{OPS}$. Вычислено, %: С 59.98; Н 7.13; Р 12.89; S 13.39.



4-(2-Фенилэтил)-1,4-тиафосфинансульфид (93c). Тиафосфинан **92b** (0.33

г, 1.5 ммоль) растворяли в 3 мл толуола, добавляли элементарной серы (0.05 г, 1.5 ммоль), перемешивали при 50°C в течение 1 ч. Растворитель удаляли, получали масло, которое переосаждали из хлороформа в гексан, осадок 3 раза промывали диэтиловым эфиром и сушили в вакууме. Выход 0.33 г (87%). Светло-желтый порошок, $T_{пл}$ 98-99°C. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$): 2.17 (м, 6H, PCl_2); 2.84 (м, 4H, CH_2S); 2.94 (м, 2H, CH_2Ph); 7.23-7.29 (м, 5H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 25.82 (CH_2S), 29.29 (CH_2Ph), 32.08 (д, CH_2PS , $^1J_{PC} = 43.7$ Гц), 34.28 (д, CH_2CH_2Ph , $^1J_{PC} = 48.0$ Гц), 127.47 (C''), 129.04 (C'''), 129.55 (C^o), 140.92 (д, C^i , $^3J_{PC} = 15.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): 48.60. Найдено, %: С 56.55; Н 6.76; Р 11.78; S 24.72. $C_{12}H_{17}PS_2$. Вычислено, %: С 56.22; Н 6.68; Р 12.08; S 25.02.

4-Метил-4-(2-фенилэтил)-1,4-тиафосфинаниум иодид (93d)

Тиафосфинан **92b** (0.10 г, 0.44 ммоль) растворяли в 1 мл диэтилового эфира добавляли MeI (0.30 г, 2.1 ммоль) и перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч. В реакционной смеси присутствовал один сигнал в спектре ^{31}P ЯМР. Растворитель декантировали, осадок 3 раза промывали диэтиловым эфиром и сушили в вакууме. Выход 0.13 г (87%). Светло-желтые кристаллы, $T_{пл}$ 96-97°C. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$): 1.89-2.07 (м, 4H, PCl_2), 2.50 (с, 3H, Me), 2.77-2.92 (м, 8H, $PhCH_2$, SCH_2); 7.25-7.33 (м, 5H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 25.82 (SCH_2), 29.29 ($PhCH_2$), 32.08 (д, PCl_2 , $^1J_{PC} = 43.7$ Гц), 34.28 (д, $PhCH_2CH_2$, $^1J_{PC} = 48.0$ Гц), 127.47 (C^p), 129.04 (C'''), 129.55 (C^o), 140.92 (д, C^i , $^3J_{PC} = 15.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): 32.14. Найдено, %: С 42.55; Н 5.76; I 35.15; Р 8.78; S 8.72. $C_{13}H_{20}IPS$. Вычислено, %: С 42.63; Н 5.50; I 34.65; Р 8.45; S 8.76.

5.6.1.1.2.2. Взаимодействие фосфина с дивинилсульфидом в диоксане

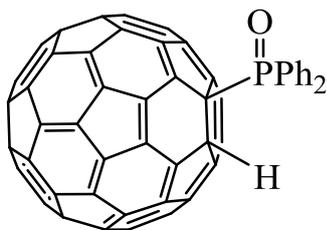
Через смесь дивинилсульфида (0.17 г, 2 ммоль), ДАК (0.01 г) в 7 мл абсолютного диоксана барботировали фосфино-водородную смесь при 65°C в течение 4.5 ч. Из диоксанового раствора выпадал белый порошок, нерастворимый в воде, ацетоне, EtOH, Et₂O и C₆H₁₄. Осадок отцентрифугировали, диоксановый раствор декантировали, диоксан удаляли под уменьшенным давлением, получили 0.06 г желтого масла. По данным ЯМР ^{31}P содержащего уширенные сигналы с центрами 38.11, 39.79, 40.57, 42.62, 43.05, 46.96, 59.70, 63.46, 71.59, 74.81 м. д. Осадок (0.1 г) промывали водой, ацетоном, спиртом и гексаном, сушили в вакууме. $T_{пл} > 290^\circ C$ с разл., ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1150 (P=O). Найдено, %: С 46.24; Н 7.07; Р 4.88; S 30.25.

5.6.1.1.3. Реакции присоединения вторичных фосфинов и их халькогенидов

5.6.1.1.3.1. Фосфинирование фуллера C_{60} вторичными фосфинами (Общая методика).

5.6.1.1.3.1.1. Синтез дифенил($C_{60}H$)фосфиноксида

Смесь Ph_2PH и раствора C_{60} (100 мг, 139 мкмоль) в дегазированном растворителе подвергали микроволновому облучению (реактор Monowave 300 Вт Anton Paar, среднее значение мощности облучения 30-38 Вт) в течение определенного периода (таблица 27) в атмосфере Ar в закрытом флаконе (10 мл). После облучения реакцию смесь концентрировали в вакууме и переносили на колонку с силикагелем (Alfa Aesar, 70-230 меш) и элюировали смесью CS_2 -PhMe (1 : 9) для извлечения C_{60} , затем EtOAc-PhMe (1 : 9 до 1 : 1), и получая **117b**. В некоторых случаях можно выделить растворимые олигоаддукты (элюент 20% MeOH в $CHCl_3$).



*Дифенил($C_{60}H$)фосфиноксид **117b***: коричневый порошок, выход 72 мг (56%). ЯМР 1H ($CS_2/CDCl_3$): 7.10 (d, 1H, 3J 25.7 Гц, HC_{60}), 7.63-7.71 (m, 6H), 8.50-8.55 (m, 4H). ЯМР ^{13}C ($CS_2/CDCl_3$): 57.03 (d, 1C, 2J 2.4 Гц, $HC(C_{60})$), 70.56 (d, 1C, 1J 67.2 Гц, PC_{60}), 128.82 (d, 4C, 2J 12.0 Гц, Ph), 129.03 (d, 2C, 1J 98.6 Гц, Ph), 132.94 (d, 2C, 4J 2.0 Гц, Ph), 133.11 (d, 4C, 3J 8.4 Гц, Ph); fullerene moiety: 135.55 (C_{60}), 137.11 (d, 3J 4.9 Гц,

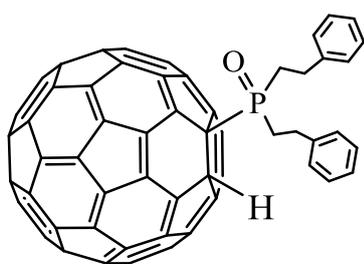
C_{60}), 139.59, 140.40, 141.36, 141.40, 141.42, 141.66, 141.77, 141.99, 142.02, 142.47, 142.62, 143.20, 144.22, 144.66, 145.34, 145.39, 145.51, 145.72, 146.19, 146.26, 146.33, 146.42, 146.79, 147.12, 147.22 (all C_{60} , 2C), 149.34 (d, 2C 2J 6.9 Гц, C_{60}), 152.33 (d, 2C 3J 4.6 Гц, C_{60}). ЯМР ^{31}P ($CS_2/CDCl_3$): 34.18 с. ИК (KBr): 530, 556, 619, 696, 729, 751, 848, 1030, 1041, 1071, 1098, 1117, 1129, 1182, 1197, 1287, 1382, 1437, 1456, 1597, 1704, 1724, 2855, 2925, 2955, 3058 cm^{-1} . УФ (гексан), λ_{max} : 224, 256, 326, 404, 431 нм. EDX Найдено (%): C, 93.64; P, 3.28; Calc. for $C_{72}H_{11}OP$ (%): C, 93.71; P, 3.36.

5.6.1.1.3.1.2. Синтез бис(2-фенилэтил)($C_{60}H$) фосфиноксида

Смесь C_{60} (100 мг, 139 мкмоль) и бис(2-фенилэтил)фосфина (2147 мг, 8.861 ммоль) перемешивали и облучали в атмосфере Ar в закрытом сосуде (10 мл) при 270°C в течение 2 часов. Во время нагревания C_{60} растворяли в горячем бис(2-фенилэтил)фосфине (растворимость C_{60} в фосфине при 270°C составляет ~ 50 мг/мл). Через 2 ч реакционная смесь представляет собой оранжевую суспензию с оранжево-коричневым остатком. Кроме того, наряду с моноаддуктами, образовался нерастворенный остаток, вероятно, смесь полиаддуктов. Остаток разбавляли $CHCl_3$ (1 мл) и очищали колоночной хроматографией с использованием силикагеля

(Alfa Aesar, 70-230 меш, элюент - Et₂O), возвращая непрореагировавший бис(2-фенилэтил)фосфин (505 мг), затем элюировали CHCl₃, и получали бис(2-фенилэтил)фосфинаоксида (1146 мг), затем элюировали 10-20% EtOAc в толуоле и получали моноаддукт **117b** (24 мг). Элюирование MeOH дало бис(2-фенилэтил)фосфиновую кислоту (382 мг), и фракция, содержащая смесь полиаддуктов, оставалась в верхней части колонки.

Бис(2-фенилэтил)(C₆₀H)фосфиноксид (117a): коричневый порошок, выход 24 мг (18%).



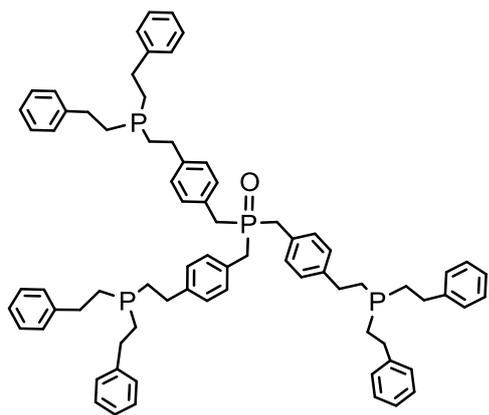
ЯМР ¹H (CS₂/CDCl₃): 2.75-2.85 (m, 2H, CH₂P), 3.14-3.25 (m, 2H, CH₂P), 3.36-3.46 и 3.47-3.57 (m, 4H, CH₂Ph), 7.11-7.37 (m, 10H, Ph), 7.44 (d, 1H, ³J 23.9 Гц, HC₆₀); ЯМР ¹³C (CS₂/CDCl₃): 28.73 (d, 2C, ²J 3.2 Гц, CH₂Ph), 29.59 (d, 2C, ¹J 61.4 Гц, CH₂P), 55.93 (1C, HC₆₀), 69.35 (d, 1C, ¹J 59.9 Гц, PC₆₀), 126.75 (2C, Ph), 128.21 (4C, Ph), 128.86 (4C, Ph); fullerene moiety: 127.53, 130.41, 135.38, 136.51, 136.55, 140.31, 140.45, 140.58, 140.66, 141.56, 141.60, 141.61, 141.75, 141.85, 141.95, 142.06, 142.59, 142.70, 142.97, 143.30, 144.23, 144.69, 145.41, 145.46, 145.57, 145.75, 146.29, 146.33, 146.45, 146.59, 146.93, 147.17, 149.20 (d, 1C, ²J 5.7 Гц, PC₆₀), 152.02 (d, 1C, ²J 4.0 Гц, PC₆₀); ЯМР ³¹P (CS₂/CDCl₃): 51.26 с. ИК (KBr): 527, 565, 579, 753, 1142, 1170, 1180, 1214, 1428, 1453, 1495, 1602, 2850, 2920, 2955, 3025, 3061, 3085 cm⁻¹. УФ (циклогексан), λ_{max}: 211, 229, 257, 329, 405, 409 нм. MS (MALDI-TOF), m/z: 720.672 [C₆₀], 979.187 [M, C₇₆H₁₉OP].

5.6.1.1.3.2. Взаимодействие вторичных фосфинов и фосфинхалькогенидов с трис(4-винилбензил)фосфиноксидом в радикальных условиях

5.6.1.1.3.2.1. Синтез трис{4-[2-(2-дифенилэтилфосфино)этил]бензил}фосфиноксида

Метод А: Раствор фосфиноксида **12** (0.16 г, 0.4 ммоль) и вторичного фосфина **95a** (0.29 г, 1.2 ммоль) в бензоле (0.5 мл) облучали в кварцевой ампуле в течение 7.5 часов. За реакцией следили с помощью ЯМР ³¹P по исчезновению сигнала (δ_p, м.д.) исходных РН-аддендов (область -71 ÷ -68 для фосфинов) и появление нового резонанса в области -30 ÷ -23 для третичных фосфинов. Все эксперименты проводились в атмосфере аргона. Бензол удаляли, остаток растворяли в эфире (1.5 мл) и пересаждали в гексан (10 мл). Растворители сливали с остатка, последний сушили в вакууме, получая трифосфин **104a**. Бесцветное масло (360 мг, выход 80%, метод А).

ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.73-2.13 (m, 18 H, CH₂P), 2.71-2.99 (m, 24 H, CH₂Ph, CH₂C₆H₄CH₂), 7.14-7.29 (m, 42 H, Ph, C₆H₄) м.д. ЯМР ¹³C (CDCl₃): 22.25 (d, ¹J_{PC} = 12.1 Гц, PCH₂CH₂C₆H₄), 28.96 (d, ¹J_{PC} = 16.0 Гц, PCH₂CH₂Ph), 30.11 (d, ¹J_{PC} = 63.8 Гц, CH₂P=O), 32.24 (d, ²J_{PC} = 15.0 Гц, PhCH₂), 34.54 (d,



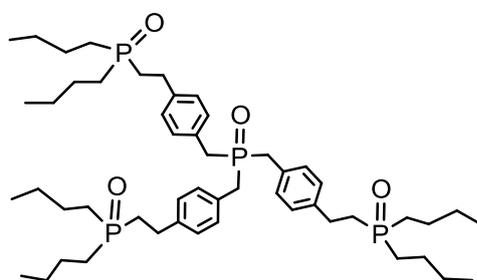
$^2J_{PC} = 10.6$ Гц, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 126.71 (C-р в Ph), 128.35 (C-о в Ph), 128.67 (C-m в C_6H_4), 128.82 (C-m в Ph), 129.78 (d, $^2J_{PC} = 7.0$ Гц, C-i в C_6H_4), 130.28 (d, $^3J_{PC} = 5.2$ Гц, C-о в C_6H_4), 139.36 (d, $^3J_{PC} = 13.6$ Гц, C-р в C_6H_4), 140.33 (d, $^3J_{PC} = 13.6$ Гц, C-i в Ph) м.д. ЯМР ^{31}P (C_6D_6): $\delta = -28.23$ (CH_2P), 38.19 ($\text{CH}_2\text{P}=\text{O}$) м.д. Вычислено для $\text{C}_{75}\text{H}_{84}\text{OP}_4$ (1125.36): С 80.05, Н 7.52, Р 11.01; Найдено: С 79.41, Н 7.55, Р 10.92. Трисфосфин **104a** легко и практически

количественно окислялся в присутствии O_2 (воздух, 25 мин) с образованием оксида тетрафосфина **104d**.

5.6.1.1.3.2.2. Общий способ получения тетрафосфинтетраоксидов

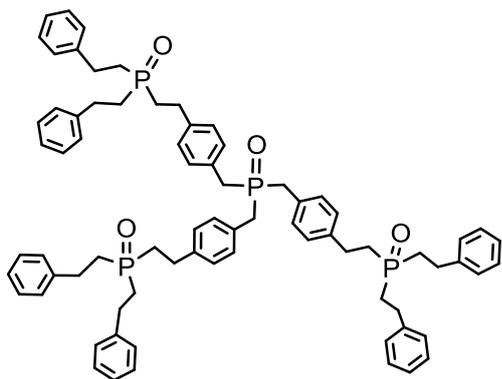
Метод В. Раствор фосфиноксида **12** (0.15 ммоль) и вторичных фосфинов **95a**, **99**, **100** (0.45 ммоль) в диоксане (5 мл) в присутствии ДАК (1-2 мас.% от общей массы реагентов) перемешивали в течение 65-70°C в закрытом реакторе с магнитной мешалкой (время реакции указано в таблице 24). В каждом случае образовывался белый полимерный осадок. К реакционной смеси добавляли бензол (3 мл), нерастворенный полимер отфильтровывали через бумажный фильтр. Бензол удаляли, остаток переосаждали из хлороформа в эфир (в случае соединения **103d**) или перекристаллизовывали (для соединений **104d**, **105d**), сушили в вакууме и получали тетрафосфинтетраоксиды. В случае тетрафосфинтетраоксида **103d** остаток дополнительно промывали горячим гексаном перед процедурой переосаждения.

Трис{4-[2-(бутилфосфорил)этил]бензил}фосфиноксид (**103d**):



Бесцветное масло (375 мг, выход 50%, Метод Б). ЯМР ^1H (CDCl_3): 1.42-1.44 (m, 18 Н, CH_3), 1.56 (m, 12 Н, CH_3CH_2), 1.70 (m, 12 Н, EtCH_2), 1.82 (m, 12 Н, PrCH_2), 1.97 (m, 6 Н, $\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 2.98-2.89 (m, 12 Н, $\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 6.98-7.14 (m, 12 Н, C_6H_4) м.д. ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 13.5 (Me), 23.3 (EtCH_2), 24.1 (MeCH_2), 27.2 (PrCH_2), 27.5 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 29.9 ($\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 34.6 (d, $^1J_{PC} = 61.0$ Гц, CH_2P), 127.7 (C-m), 128.5 (C-o), 130.1 (d, $^3J_{PC} = 5.1$ Гц, C-i), 140.5 (d, $^3J_{PC} = 15.0$ Гц, C-p) м.д. ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 49.15 ($\text{Bu}_2\text{P}=\text{O}$), 53.40 ($\text{CH}_2\text{P}=\text{O}$) м.д. Вычислено для $\text{C}_{51}\text{H}_{84}\text{O}_4\text{P}_4$ (885.105): С 69.21, Н 9.57, Р 14.00; Найдено: С 69.00, Н 9.27, Р 14.15.

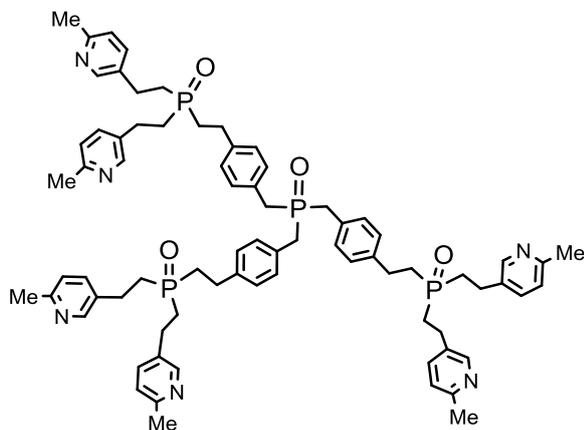
Трис{4-[2-(2-дифенилэтилфосфорил)этил]бензил}фосфиноксид (104d):



Белый порошок (375 мг, выход 80%, Метод А и 281 мг, выход 60%, Метод Б). $T_{пл}$ 135-138°C (изо-пропанол). ЯМР 1H ($CDCl_3$): 2.03-2.05 (m, 18 H, CH_2P), 2.92-2.94 (m, 24 H, CH_2Ph , $CH_2C_6H_4$), 7.15-7.27 (m, 42 H, Ph, C_6H_4) м.д. ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 27.50 и 27.53 ($CH_2C_6H_4$, CH_2Ph), 29.79 (d, $^1J_{PC} = 64.2$ Гц, $PhCH_2CH_2P$), 29.81 (d, $^1J_{PC} = 62.9$ Гц, $PCH_2CH_2C_6H_4$), 34.60 (d, $^1J_{PC} = 61.4$ Гц, $C_6H_4CH_2P$), 126.36 (C-*p* в Ph), 127.86 (C-*o* в Ph), 127.76 (C-*m* в C_6H_4), 128.46 (C-*o* в C_6H_4), 128.47 (C-*m* в Ph), 129.89 (d, $^2J_{PC} = 5.3$ Гц, C-*i* в C_6H_4), 139.80 (d, $^3J_{PC} = 12.5$ Гц, C-*i* в Ph), 140.46 (d, $^3J_{PC} = 12.9$ Гц, C-*p* в C_6H_4) м.д. ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): 46.86 ($(PhCH_2CH_2)_2P=O$), 41.60 ($CH_2P=O$). ИК (KBr): 3058, 3025, 2925, 2860, 1602, 1512, 1496, 1454, 1421, 1403, 1209, 1164, 1129, 1070, 963, 948, 860, 751, 699, 558, 493 cm^{-1} . Вычислено для $C_{75}H_{84}O_4P_4$ (1173.36): C 76.77, H 7.22, P 10.56; Найдено: C 76.71, H 7.20, P 10.44.

Полимер: ИК (KBr): $\nu = 3274, 3024, 2919, 2854, 1668, 1628, 1603, 1511, 1496, 1453, 1421, 1210, 1180, 1127, 1069, 1019, 971, 859, 752, 699, 559, 467$ cm^{-1} . Найдено: C 69.77, H 6.93, P 10.22.

Трис{4-(2-бис[2-(6-метилпирид-3-ил)этил]фосфорил)этил]бензил}фосфиноксид (105d):

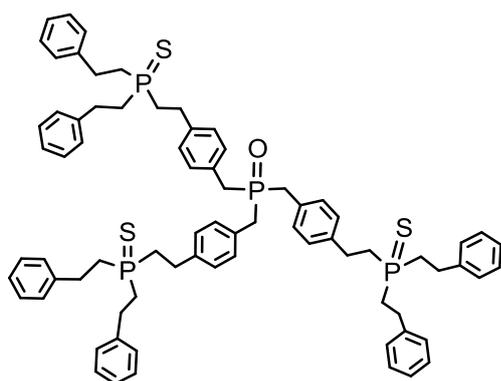


Белый порошок (80 мг, выход 63%, метод Б). $T_{пл}$ 138-140°C (изо-пропанол). ЯМР 1H ($CDCl_3$): 1.68-1.76 (m, 6 H $PCH_2CH_2C_6H_4$), 2.0-2.06 (m, 12 H, $PyCH_2CH_2P$), 2.50 (18 H, Me), 2.67-2.71 (m, 6 H, CH_2P), 2.87-2.98 (m, 18 H CH_2Py), 7.09-8.33 (m, 30 H, в C_6H_4 и Py) м.д. ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 24.51 (Me), 25.44 ($PyCH_2$), 27.98 ($PCH_2CH_2C_6H_4$), 30.65 (d, $^1J_{PC} = 60.5$ Гц, $CH_2PCH_2CH_2Py$), 34.92 (d, $^1J_{PC} = 72.2$ Гц, CH_2P), 123.89 (C=CMe в Py), 129.07 (C-*m* в C_6H_4), 130.21 (d, $^2J_{PC} = 7.2$ Гц, C-*i* в C_6H_4), 130.88 (C-*o* в C_6H_4), 133.00 (d, $^3J_{PC} = 13.5$ Гц, C-*i* в Py), 133.72 (d, $^3J_{PC} = 16.8$ Гц, C-*p* в C_6H_4), 136.89 (HC=C в Py), 149.11 (C=N в Py), 157.44 (CMe в Py) м.д. ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): 40.18 (P=O), 45.09 (PyP=O) м.д. ИК (KBr): 3008, 2924, 2856, 1667, 1651, 1604, 1569, 1512, 1493, 1448, 1396, 1336, 1299, 1245, 1217, 1163, 1141, 1127, 1034, 944, 915, 860, 832, 751, 732, 645, 548, 491 cm^{-1} . Вычислено для $C_{75}H_{90}N_6O_4P_4$ (1263.45): C 71.30, H 7.18, N 6.65, P 9.81; Найдено: C 71.21, H 7.20, N 6.57, P 9.74.

5.6.1.1.3.2.3. Общая методика получения тетрафосфинтетрахалькогенидов

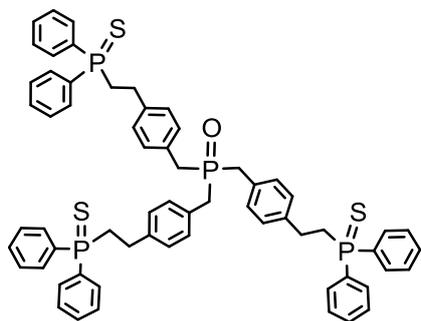
Метод А: Раствор фосфиноксида **12** (0.1 ммоль) и вторичных фосфинхалкогенидов **81b**, **84a,b**, **95b,c,d**, **101b,c**, **102c** (0.3 ммоль) в бензоле (0.5 мл) облучали в кварцевой ампуле (время реакции указано в таблице 25). За реакцией следили с помощью ЯМР ^{31}P по исчезновению сигнала (δ_{P} , м.д.) исходных РН-аддендов (интервал $-4 \div 22$ для фосфинхалькогенидов) и появление нового резонанса в области $37 \div 50$ м.д. фосфинсульфидов и селенидов соответственно. Все эксперименты проводились в атмосфере аргона. К реакционной смеси добавляли бензол (3 мл), нерастворенный полимер отфильтровывали через бумажный фильтр. Бензол удаляли, остаток переосаждали из хлороформа в эфир, сушили в вакууме с получением тетрафосфинтетрахалькогенидов **104b,c**, **107**, **108a,b**, **109a,b**, **110** и **111** (дополнительно очищенных перекристаллизацией из изопропанола).

Трис(4-[2-(дифенилэтилфосфотиоил)этил]бензил)фосфиноксид (**104b**):



Белый порошок (168 мг, выход 92% Метод А и 110 мг, выход 60%, Метод Б). $T_{\text{пл}}$ 100-102°C (изо-пропанол). ЯМР ^1H (CDCl_3): 2.11-2.13 (m, 18 H, CH_2P), 2.90-2.92 (m, 24 H, CH_2Ph , $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 7.10-7.26 (m, 42 H, Ph, C_6H_4) м.д. ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 28.08 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 28.51 (CH_2Ph), 32.70 (d, $^1J_{\text{PC}} = 48.0$ Гц, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 32.75 (d, $^1J_{\text{PC}} = 48.3$ Гц, $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 34.71 (d, $^1J_{\text{PC}} = 61.2$ Гц, CH_2PO), 126.52 (C-*p* в Ph), 127.97 (C-*m* в C_6H_4), 128.16 (C-*o* в Ph), 128.66 (C-*m* в Ph), 129.67 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.4$ Гц, C-*i* в C_6H_4), 130.09 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4.4$ Гц, C-*o* в C_6H_4), 139.36 (d, $^3J_{\text{PC}} = 15.1$ Гц, C-*p* в C_6H_4), 140.42 (d, $^3J_{\text{PC}} = 13.6$ Гц, C-*i* в Ph) м.д. ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 41.38 (P=O) и 48.38 (P=S) м.д. ИК (KBr): 3084, 3058, 3003, 2922, 2901, 2858, 1602, 1583, 1511, 1495, 1453, 1421, 1401, 1239, 1207, 1130, 1108, 1072, 1020, 1006, 950, 910, 906, 858, 752, 697, 598, 546, 493 cm^{-1} . Вычислено для $\text{C}_{75}\text{H}_{84}\text{OP}_4\text{S}_3$ (1221.56): C 73.74, H 6.93, P 10.14, S 7.87; Найдено: C 73.70, H 6.91, P 10.09, S 7.73.

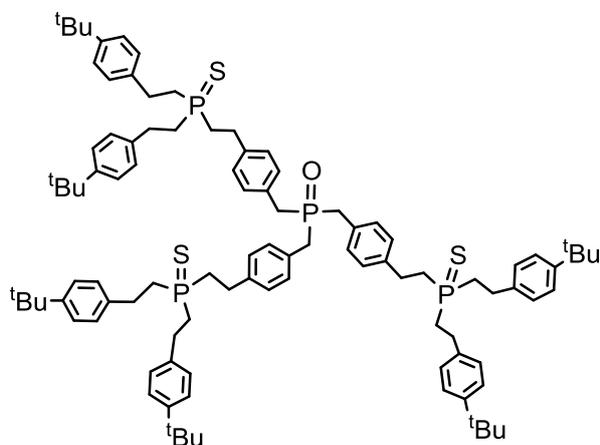
Трис(4-[2-(дифенилфосфотиоил)этил]бензил)фосфиноксид (**107**):



Пастообразная масса (95 мг, выход 90%, метод А). ЯМР ^1H (CDCl_3): 2.76 (m, 6H, CH_2PS), 2.93 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 2.99 (d, 6H, $^2J_{\text{PH}} = 13.7$ Гц, CH_2PO), 7.11 (m, 12H, C_6H_4), 7.49 (m, 18H, H-C-*p*, H-C-*m* в Ph), 7.88 (m, 12H, H-C-*o* в Ph) м.д. ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 28.00 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 34.30 (d, $^1J_{\text{PC}} = 61.2$ Гц, CH_2PO), 34.40

(d, $^1J_{PC} = 55.1$ Гц, SPCH₂), 129.00 (d, $^3J_{PC} = 13.4$ Гц, C-*o* в C₆H₄), 130.17 (d, $^3J_{PC} = 5.0$ Гц, C-*m* в C₆H₄), 128.77 (d, $^3J_{PC} = 11.9$ Гц, C-*o* в Ph), 131.11 (d, $^3J_{PC} = 10.3$ Гц, C-*m* в Ph), 131.62 (d, $^3J_{PC} = 2.7$ Гц, C-*p* в Ph), 139.84 (d, $^2J_{PC} = 17.2$ Гц, C-*i* в C₆H₄), 141.87 (d, $^3J_{PC} = 16.8$ Гц, C-*p* в C₆H₄), 132.56 (d, $^1J_{PC} = 80.0$ Гц, C-*p* в Ph) м.д. ЯМР ^{31}P (CDCl₃): 41.67 (P=O), 41.90 (P=S) м.д. ИК (KBr): 3074, 3056, 3035, 2922, 2904, 2852, 1608, 1588, 11574, 1513, 1480, 1437, 1422, 1403, 1331, 1309, 1241, 1199, 1183, 1160, 1128, 1105, 1070, 1027, 998, 910, 863, 797, 733, 692, 645, 623, 612, 580, 532, 501, 441 см⁻¹. Вычислено для: C₆₃H₆₀OP₄S₃. С, 71.84; Н, 5.74; Р, 11.76; S, 9.13. Найдено: С, 76.24; Н, 8.51; Р, 7.91; S, 6.13.

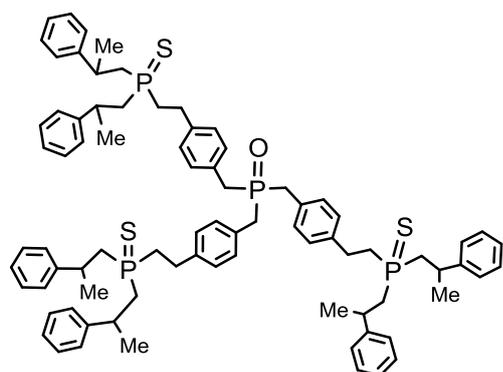
Трис(4-{2-[бис(4-*tert*-бутилфенилэтил)фосфоротиоил]этил}бензил)фосфиноксид (108а):



Белые иглы (163 мг, выход 87% метод А). T_{пл} 100-101°C (изо-пропанол). ЯМР 1H (CDCl₃): 1.29 (s, 54 Н, Me), 2.10-2.28 (m, 18 Н, CH₂PS), 2.88-3.04 (m, 24 Н, CH₂C₆H₄, CH₂PO), 7.10-7.33 (m, 36 Н, C₆H₄) м.д. ЯМР ^{13}C (CDCl₃): 28.07 (^tBuC₆H₄CH₂), 28.23 (CH₂C₆H₄), 31.37 (Me), 32.74 (d, $^1J_{PC} = 47.9$ Гц, CH₂P(S)CH₂), 34.39 (Me₃C), 37.28 (d, $^1J_{PC} = 67.8$ Гц, CH₂PO), 125.61 (C-*o* в ^tBuC₆H₄), 127.93 (C-*m* в ^tBuC₆H₄), 128.74 (C-*m* в C₆H₄), 129.32 (d, $^2J_{PC} = 7.0$ Гц, C-*i* в C₆H₄), 130.25 (C-*o* в C₆H₄), 137.37 (d, $^3J_{PC}$

= 13.6 Гц, C-*i* в ^tBuC₆H₄), 138.10 (d, $^3J_{PC} = 16.2$ Гц, C-*p* в C₆H₄), 149.50 (C-*p* в ^tBuC₆H₄) м.д. ЯМР ^{31}P (CDCl₃): 42.64 (P=O), 48.32 (P=S) м.д. ИК (KBr): 3091, 3054, 3024, 2961, 2904, 2866, 1661, 1609, 1513, 1475, 1463, 1444, 1403, 1394, 1363, 1269, 1203, 1134, 1109, 1018, 953, 855, 838, 816, 776, 678, 562 см⁻¹. Вычислено для C₉₉H₁₃₂OP₄S₃ (1558.20): С 76.31, Н 8.54, Р 7.95, S 6.17; Найдено: С 76.24, Н 8.51, Р 7.91, S 6.13.

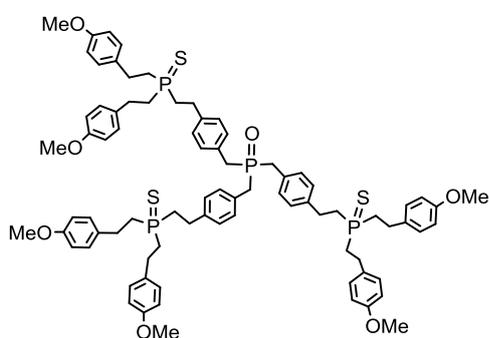
Трис(4-{2-[бис(2-фенилпропил)фосфоротиоил]этил}бензил)фосфиноксид (109а):



Белый порошок (130 мг, выход 77% метод А). T_{пл} 107-110°C (изо-пропанол). ЯМР 1H (CDCl₃): 1.15, 1.24 и 1.32 (m, 18 Н, Me), 1.54-2.43 (m, 18 Н, CH₂PS), 2.63 (m, 6 Н, PCH₂CH₂C₆H₄), 2.94 (m, 6 Н, CH₂PO), 3.09, 3.25 и 3.40 (m, 6Н, CHPh), 7.17-7.24 (m, 42 Н, Ph, C₆H₄) м.д. ЯМР ^{13}C (CDCl₃): 23.21, 25.25 и 25.48 (Me), 28.66 (CH₂C₆H₄), 34.78, 35.34 и 35.80 (d, $^1J_{PC} = 21.0, 10.3$ и 28.4 Гц, CH₂PS), 38.43, 39.21 и 39.97 (CHPh), 40.88 (d, $^1J_{PC} = 48.6$ Гц, CH₂PO), 127.15, 127.25 и 127.38 (C-*p* в Ph), 127.65,

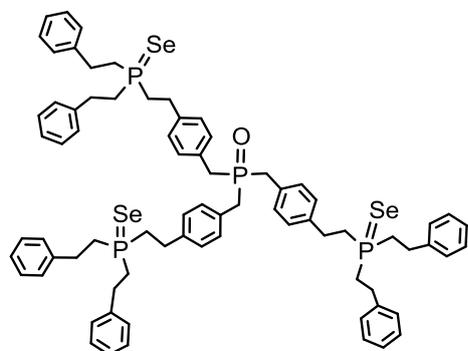
127.75 и 127.87 (C-*o* в Ph), 128.05 (C-*m* в C₆H₄), 129.15 и 129.34 (C-*m* в Ph), 129.95 (C-*i* в C₆H₄), 130.58 (C-*o* в C₆H₄), 137.02 (C-*p* в C₆H₄), 146.13, 146.36 и 146.69 (C-*i* в Ph) м.д. ЯМР ³¹P (CDCl₃): 42.20 (P=O), 48.81, 49.31 и 49.60 (P=S). Наличие трех сигналов в ЯМР ³¹P, вероятно, связано с несколькими асимметричными атомами углерода в молекуле **20**. ИК (KBr): 3082, 3058, 3026, 2959, 2923, 2870, 2851, 1602, 1583, 1511, 1493, 1452, 1421, 1375, 1359, 1305, 1283, 1241, 1199, 1180, 1156, 1125, 1090, 1049, 1008, 996, 911, 853, 764, 700, 603, 558, 528, 489 см⁻¹. Вычислено для C₈₁H₉₆OP₄S₃ (1305.72): C 74.51, H 7.41, P 9.49, S 7.37; Найдено: C 74.47, H 7.39, P 9.43, S 7.33.

Трис(4-{2-[бис(4-метоксифенилэтил)фосфоротиоил]этил}бензил)фосфиноксид (110):



Бледно-желтый порошок. (110 мг, выход 78% метод А). T_{пл} 70-74°C (изо-пропанол). ЯМР ¹H (CDCl₃): 2.02-2.10 (m, 18 H, CH₂PS), 2.85-2.93 (m, 24 H, CH₂C₆H₄CH₂), 3.74 (18 H, MeO), 6.77-7.34 (m, 36 H, Ph, C₆H₄) м.д. ЯМР ¹³C (CDCl₃): 27.69 (MeOC₆H₄CH₂), 28.13 (CH₂C₆H₄), 33.01 (d, ¹J_{PC} = 47.8 Гц, CH₂PCH₂), 37.42 (d, ¹J_{PC} = 67.1 Гц, CH₂PO), 55.21 (MeO), 114.09 (C-*o* в MeOC₆H₄), 128.66 (C-*m* в C₆H₄), 129.17 (C-*m* в MeOC₆H₄), 130.20 (C-*o* в C₆H₄), 132.53 (d, ²J_{PC} = 7.8 Гц, C-*i* в C₆H₄), 133.07 (d, ³J_{PC} = 16.1 Гц, C-*i* в MeOC₆H₄), 135.27 (C-*p* в C₆H₄), 158.26 (C-*p* в MeOC₆H₄) м.д. ЯМР ³¹P (CDCl₃): 44.81 (P=O), 48.56 (P=S) м.д. ИК (KBr): 3104, 3090, 3054, 3027, 2995, 2919, 2850, 2833, 1611, 1512, 1463, 1441, 1301, 1246, 1177, 1129, 1033, 952, 849, 819, 734, 595, 540, 518 см⁻¹. Вычислено для C₈₁H₉₆O₇P₄S₃ (1401.718): C 69.41, H 6.90, P 8.84, S 6.86; Найдено: C 69.35, H 6.87, P 8.74, S 6.59.

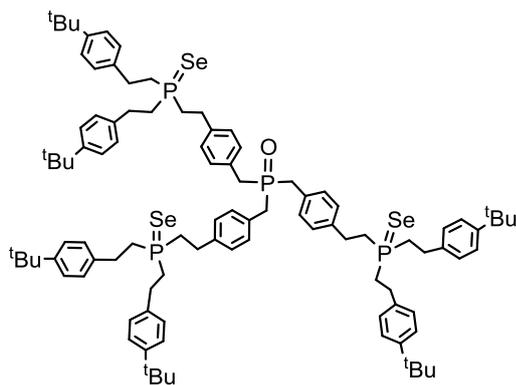
Трис(4-{2-[дифенилэтилфосфороселеноил]этил}бензил)фосиноксид (104с):



Бежевый порошок (173 мг, выход 85%, метод А). T_{пл} 100-102°C (изо-пропанол). ЯМР ¹H (CDCl₃): 2.19-2.26 (m, 18 H, CH₂P), 2.89-2.99 (m, 24 H, CH₂Ph, CH₂C₆H₄), 7.10-7.26 (m, 42 H, Ph, C₆H₄) м.д. ЯМР ¹³C (CDCl₃): 29.03 (CH₂C₆H₄), 29.43 (CH₂Ph), 32.45 (d, ¹J_{PC} = 42.0 Гц, PCH₂CH₂C₆H₄), 32.52 (d, ¹J_{PC} = 40.9 Гц, PhCH₂CH₂P), 34.80 (d, ¹J_{PC} = 61.1 Гц, CH₂PO), 126.71 (C-*p* в Ph), 128.35 (C-*o* в Ph), 128.67 (C-*m* в C₆H₄), 128.82 (C-*m* в Ph), 129.78 (d, ²J_{PC} = 7.0 Гц, C-*i* в C₆H₄), 130.28 (d, ³J_{PC} = 5.2 Гц, C-*o* в C₆H₄), 139.36 (d, ³J_{PC} = 13.6 Гц, C-*p* в C₆H₄), 140.33 (d, ³J_{PC} = 13.6 Гц, C-*i* в Ph) м.д. ЯМР ³¹P (CDCl₃): 42.26 (P=O) и 37.30 (P=Se, J_{PSe} = 701.2 Гц) м.д. ЯМР ⁷⁷Se (CDCl₃): -390.9 (¹J_{PSe} = 701.3 Гц) м.д. ИК

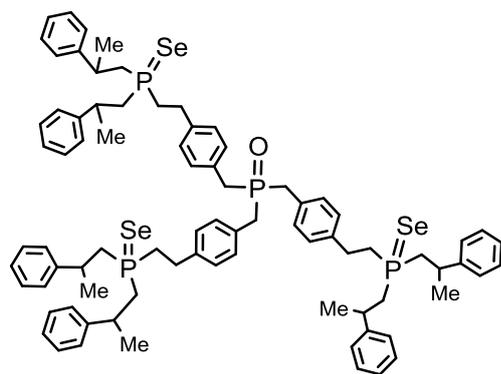
(KBr): 3106, 3083, 3024, 3002, 2922, 2900, 2858, 1602, 1583, 1511, 1495, 1453, 1421, 1400, 1269, 1238, 1203, 1180, 1130, 1108, 1072, 1019, 1002, 949, 910, 858, 749, 697, 572, 492, 463 cm^{-1} .
 Вычислено для $\text{C}_{75}\text{H}_{84}\text{OP}_4\text{Se}_3$ (1362.24): C 66.13, H 6.22, P 9.09, Se 17.39; Найдено: C 66.11, H 6.21, P 9.02, Se 17.33.

Трис(4-{2-[бис(4-*tert*-бутилфенил)этил]фосфороселеноил}этил}бензил)фосфиноксид (108b):



Темно-желтый порошок (183 мг, выход 78%, метод А).
 $T_{\text{пл}}$ 102-104°C (изо-пропанол). ЯМР ^1H (CDCl_3): 1.26 (s, 54 H, Me), 2.19-2.24 (m, 18 H, CH_2PCH_2), 2.86-2.88 (m, 24 H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 7.09-7.29 (m, 36 H, C_6H_4) м.д. ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 28.77 ($^t\text{BuC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 28.91 ($\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 31.32 (Me_3C), 32.28 (d, $^1J_{\text{PC}} = 41.3$ Гц, CH_2PCH_2), 34.39 (CMe), 34.80 (d, $^1J_{\text{PC}} = 62.0$ Гц, CH_2PO), 125.60 (C-*o* в $^t\text{BuC}_6\text{H}_4$), 127.93 (C-*m* в $^t\text{BuC}_6\text{H}_4$), 128.70 (C-*m* в C_6H_4), 129.72 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.6$ Гц, C-*i* в C_6H_4), 130.17 (C-*o* в C_6H_4), 137.10 (d, $^3J_{\text{PC}} = 13.6$ Гц, C-*i* в $^t\text{BuC}_6\text{H}_4$), 139.27 (d, $^3J_{\text{PC}} = 15.1$ Гц, C-*p* в C_6H_4), 149.55 (C-*p* в $^t\text{BuC}_6\text{H}_4$) м.д. ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 41.44 (P=O), 37.18 (P=Se, $J_{\text{PSe}} = 690.8$ Гц) м.д. ЯМР ^{77}Se (CDCl_3): -385.2 ($^1J_{\text{PSe}} = 690.8$ Гц) м.д. ИК (KBr): 3090, 3053, 3022, 2960, 2903, 2865, 1512, 1475, 1474, 1463, 1442, 1403, 1363, 1268, 1203, 1134, 1109, 1019, 951, 858, 839, 816, 752, 563 cm^{-1} . Вычислено для $\text{C}_{99}\text{H}_{132}\text{OP}_4\text{Se}_3$ (1698.88): C 69.99, H 7.83, P 7.29, Se 13.94; Найдено: C 69.91, H 7.80, P 7.23, Se 13.73.

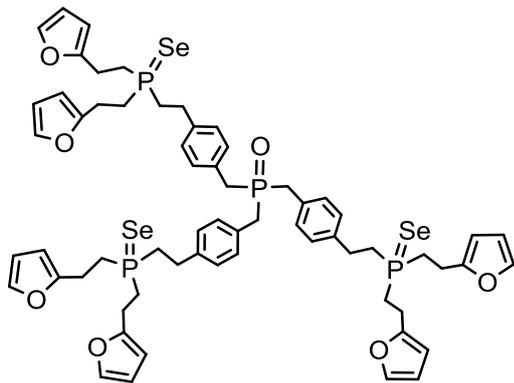
Трис(4-{2-[бис(2-фенилпропил)фосфороселеноил]этил}бензил)фосфиноксид (109b):



Бледно-желтый порошок (129 мг, выход 89%, метод А).
 $T_{\text{пл}}$ 102-104°C (изо-пропанол). ЯМР ^1H (CDCl_3): 1.15, 1.24 и 1.37 (18 H Me), 1.40-2.26 (m, 18 H, CH_2P), 2.63 (m, 6 H PCH_2CH_2), 2.87 (m, 6 H, CH_2PO), 3.09, 3.31 и 3.45 (m, 6 H, CHPh), 7.19-7.29 (m, 42 H, Ph, C_6H_4) м.д. ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 21.82, 21.97, 22.56, 23.71, 23.76, 24.68 и 24.78 (d, $^3J_{\text{PC}} = 8.8, 9.1, 13.4, 14.2, 8.4$ и 12.3 Гц, Me), 34.72, 34.80, 35.31, 35.61 и 35.91 (CHPh), 36.88, 37.46, 37.94 и 38.52 (d, $^1J_{\text{PC}} = 42.9, 43.7$ и 46.6 Гц, $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 37.38 ($\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 38.71 (d, $^1J_{\text{PC}} = 41.0$ Гц, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 39.47 (d, $^1J_{\text{PC}} = 40.6$ Гц, CH_2PO), 126.64 - 127.15 (C-*o,m,p* в Ph), 128.66, 128.71 (C-*o,m* в C_6H_4), 142.23 и 144.38 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.6$ и 4.9 Гц, C-*i* в C_6H_4), 145.55 и 145.65 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10.0$ и 10.3 Гц, C-*p* в C_6H_4), 146.36 (C-*i* в Ph) м.д. ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 42.34 (P=O), 38.01, 37.62 и 37.11

(P=Se, $J_{PSe} = 690.8$ Гц) м.д. Наличие трех сигналов в ЯМР ^{31}P , вероятно, связано с несколькими асимметричными атомами углерода в молекуле **24**. ЯМР ^{77}Se ($CDCl_3$): -380.1 ($^1J_{PSe} = 690.6$ Гц) м.д. ИК (KBr): 3104, 3082, 3058, 3025, 2959, 2869, 1601, 1493, 1452, 1399, 1374, 1239, 1198, 1154, 1126, 1092, 1046, 1029, 1009, 915, 850, 764, 700, 530, 484 cm^{-1} . Вычислено для $C_{81}H_{96}OP_4Se_3$ (1446.40): C 67.26, H 6.69, P 8.57, Se 16.38; Найдено: C 67.21, H 6.68, P 8.50, Se 16.33.

Трис[4-(2-бис[2-(2-фурил)этил]фосфороселеноилэтил)бензил]фосфиноксид (**111**):



Розоватые иглы (70 мг, выход 85%, метод А). $T_{пл}$ 110-112°C (изо-пропанол). ЯМР 1H ($CDCl_3$): 2.11-2.25 (m, 18 H, CH_2PSe), 2.85-2.88 (m, 6 H, CH_2PO), 2.98-2.99 (m, 18 H, CH_2Fur , $CH_2C_6H_4$), 6.06 (s, 6 H, $HC=C$ в Fur), 6.25 (s, 6 H, $HC=CH-CH$ в Fur), 7.14 (s, 6 H, OCH в Fur), 7.25-7.28 (m, 12 H, C_6H_4) м.д. ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 22.14 ($FurCH_2$), 28.7 (d, $^1J_{PC} = 41.0$ Гц, $FurCH_2CH_2$), 28.80 ($PCH_2CH_2C_6H_4$), 32.16 (d, $^1J_{PC} = 40.9$ Гц, $PCH_2CH_2C_6H_4$),

35.01(d, $^1J_{PC} = 64.1$ Гц, CH_2PO), 106.19 ($HC=C$ в Fur), 110.43 ($HC=CH-CH$ в Fur), 128.67 (C-*m* в C_6H_4), 129.76 (d, $^2J_{PC} = 7.7$ Гц, C-*i* в C_6H_4), 130.15 (C-*o* в C_6H_4), 139.14 (d, $^3J_{PC} = 15.1$ Гц, C-*p* в C_6H_4), 141.48 (OCH в Fur), 153.23 (d, $^3J_{PC} = 14.4$ Гц, CO в Fur) м.д. ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): 43.75 (P=O) и 38.19 (P=Se, $J_{PSe} = 690.8$ Гц) м.д. ЯМР ^{77}Se ($CDCl_3$): -370.3 ($^1J_{PSe} = 690.8$ Гц) м.д. ИК (KBr): 2954, 2922, 2852, 1718, 1709, 1638, 1596, 1507, 1463, 1378, 1336, 1233, 1213, 1146, 1072, 1007, 961, 916, 801, 731, 598, 481 cm^{-1} . Вычислено для $C_{63}H_{72}O_7P_4Se_3$ (1302.02): C 58.12, H 5.57, P 9.52, Se 18.19; Найдено: C 58.68, H 5.56, P 9.48, Se 18.13.

5.6.1.1.3.2.4. Восстановление тетрафосфинтетрасульфид натрием

К раствору соединения **104b** (61 мг, 0.05 ммоль) в толуоле (8 мл) добавляли металлический натрий (35 мг, 1.74 моль). Реакционную смесь кипятили 4 ч, охлаждали и образовавшийся осадок отфильтровывали. После удаления толуола в вакууме получали трифосфин **104a** (250 мг, 97%) в виде бесцветного масла.

5.6.1.1.3.3. Взаимодействие вторичных фосфинов и фосфинхалькогенидов с тетравиниловым эфиром пентаэритрита

5.6.1.1.3.3.1. Получение тетрафосфинов и тетрафосфинтетрахалькогенидов (Общие процедуры)

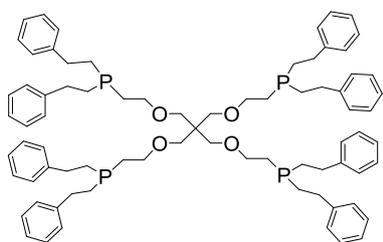
Способ А. Раствор РН-адденда (0.4 ммоль) и тетравиниловый эфир пентаэритрита (0.1 ммоль) в 1,4-диоксане (0.5 мл) облучали УФ (200 Вт, ртутная лампа) в кварцевой ампуле (времена реакции приведены в таблице 26).

Способ В: Раствор РН-адденда (0.6 ммоль) и тетравиниловый эфир пентаэритрита (0.15 ммоль) в диоксане (5 мл) в присутствии ДАК (1-2 мас.% от общей массы реагентов) перемешивали при 65°C в герметичной ампуле (время реакции приведено в таблице 26).

Изученную реакцию контролировали с использованием ЯМР ^{31}P путем исчезновения сигнала (δ_{P} , м.д.) исходных РН-аддендов (область $-70 \div -68$ для фосфинов, интервал $2 \div 23$ для фосфинхалькогенидов) и появление нового резонансного сигнала в области $-32 \div -30$ и $36 \div 49$, что соответствует третичным тетрафосфинам **112a,b** и тетрафосфинхалькогенидам **112c-f**.

Сырые продукты **112a-f** очищали колоночной хроматографией (Al_2O_3 , гексан-диэтиловый эфир, 1 : 1). Все этапы экспериментов проводили в атмосфере аргона.

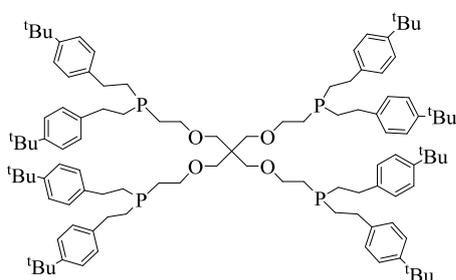
Тетра(2-[ди(2-фенилэтил)фосфино]этокси)неопентан (112a): Бесцветное масло. (109 мг,



Выход 90%, методы А и В). ЯМР ^1H (CDCl_3): 7.22-7.13 (m, 40 H, Ph), 3.53-3.47 (m, 8 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 3.37 (s, 8 H, CH_2C), 2.72-2.66 (m, 16 H, CH_2Ph), 1.74-1.70 (m, 24 H, CH_2P) м.д.. ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 142.94 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11.1$ Гц, C-*i*), 128.53 (C-*m*), 128.20 (C-*o*), 126.05 (C-*p*), 69.95 (CH_2C), 69.46 (d, $^2J_{\text{PC}} = 19.4$ Гц, CH_2O), 45.36 (CCH_2),

32.34 (d, $^2J_{\text{PC}} = 15.9$, CH_2Ph), 29.37 (d, $^1J_{\text{PC}} = 14.0$ Гц, PCH_2), 27.57 (d, $^1J_{\text{PC}} = 14.3$ Гц, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{O}$). ЯМР ^{31}P (CDCl_3): -31.77 м.д. ИК (пленка): 3105, 3083, 3061, 3025, 3000 ($\nu=\text{CH}_{\text{Ph}}$), 2929, 2892, 2862, 2880 (νCH), 1603, 1583, 1495 ($\nu\text{C}=\text{C}_{\text{Ph}}$), 1452 (δCH_2), 1365, 1201, 1179, 1166 ($\delta\text{CH}_{\text{Ph}}$), 1099 ($\nu\text{C}-\text{O}$), 1030, 1004 ($\delta\text{CH}_{\text{Ph}}$), 754 ($\nu\text{P}-\text{C}$, $\delta\text{CH}_{\text{Ph}}$), 698 ($\delta\text{CH}_{\text{Ph}}$), 495 (δCPC) cm^{-1} . Расчитано для $\text{C}_{77}\text{H}_{96}\text{O}_4\text{P}_4$ (1209.48): С 76.46, Н 8.00, Р 10.24; Найдено С 76.65, Н 8.02, Р 9.98.

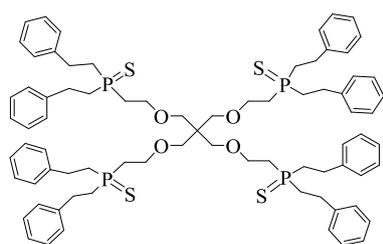
Тетра(2-[ди{2-(4-(трет-бутил)фенилэтил}фосфино)этокси]неопентан (112b): Бесцветное



масло. (146 мг, Выход 88%, метод А) и (199 мг, 80%, метод В). ЯМР ^1H (CDCl_3): 7.29-7.08 (m, 32 H, C_6H_4), 3.68 (m, 8 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 3.53 и 3.42 (m, 8 H, CH_2C), 2.68 (m, 16 H,

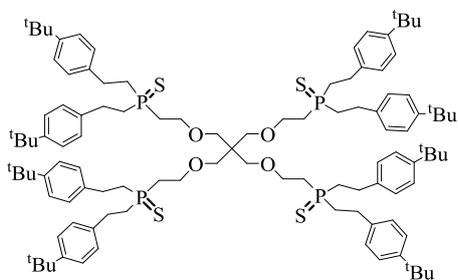
$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 1.74-1.72 (m, 24 H, CH_2P), 1.28 (s, 64 H, Me). ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 148.83 (C-*p*), 139.78 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10.1$ Гц, C-*i*), 127.76 (C-*m*), 125.32 (C-*o*), 69.43 (CH_2C), 67.09 (CH_2O), 45.01 (CCH_2), 34.35 (CMe), 32.18 (d, $^1J_{\text{PC}} = 17.0$ Гц, CH_2Ph), 31.39 (Me), 29.22 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.6$ Гц, CH_2P), 27.51 ($\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{O}$). ЯМР ^{31}P (CDCl_3): -31.84 м.д. ИК (пленка): 3091, 3054, 3022 ($\nu=\text{CH}_{\text{Ph}}$), 2960, 2926, 2906, 2868 (νCH), 1613, 1516 ($\nu\text{C}=\text{C}_{\text{Ph}}$), 1463, 1411, 1393 (δCH_2), 1364 (δCH_3), 1107 ($\nu\text{C}-\text{O}$), 817 ($\delta\text{CH}_{\text{Ph}}$), 562 (δCPC) cm^{-1} . Расчитано для $\text{C}_{109}\text{H}_{160}\text{O}_4\text{P}_4$ (1658.33): С 78.94, Н 9.72, Р 7.47; Найдено С 78.65, Н 9.52, Р 7.68.

Тетра(2-[ди(2-фенилэтил)фосфотиоил]этокси)неопентан (112c): Светло-желтое масло.



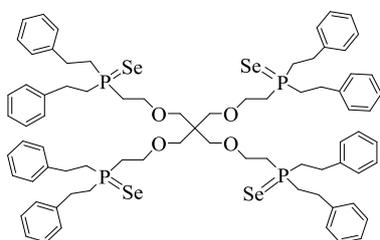
(130 мг, Выход 97%, метод А) и (191 мг, 95%, метод В). ЯМР ^1H (CDCl_3): 7.26-7.16 (m, 40 H, Ph), 3.54-3.50 (m, 8 H, CH_2O), 3.14 (s, 8 H, CH_2C), 2.90-2.89 (m, 16 H, CH_2Ph), 2.14-2.13 и 1.99-1.98 (m, 24 H, CH_2P). ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 140.43 (d, $^3J_{\text{PC}} = 19.6$ Гц, C-*i*), 128.43 (C-*m*), 127.97 (C-*o*), 126.30 (C-*p*), 69.61 (CH_2C), 65.21 (CH_2O), 44.70 (CCH_2), 33.18 (d, $^1J_{\text{PC}} = 54.8$ Гц, CH_2P), 30.95 (d, $^1J_{\text{PC}} = 55.2$ Гц, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 28.33 (CH_2Ph). ЯМР ^{31}P (CDCl_3): $\delta = 48.35$ с. ИК (пленка): 3106, 3084, 3060, 3025, 3001 ($\nu=\text{CH}_{\text{Ph}}$), 2918, 2904, 2863 ($\nu=\text{CH}$); 1602, 1583, 1496 ($\nu\text{C}=\text{C}_{\text{Ph}}$), 1453, 1401 (δCH_2), 1099 ($\nu\text{C}-\text{O}$), 752, 697 ($\delta\text{CH}_{\text{Ph}}$), 598 ($\text{P}=\text{S}$) cm^{-1} . Расчитано для $\text{C}_{77}\text{H}_{96}\text{O}_4\text{P}_4\text{S}_4$ (1337.74): С 69.13, Н 7.23, Р 9.26, S 9.59; Найдено С 69.35, Н 7.32, Р 8.98, S 9.35.

Тетра(2-[ди{2-(4-(*tert*-бутил)фенилэтил}фосфотиоил]этокси)неопентан (112d):



Бесцветный порошок. (134 мг, Выход 75%, метод А). $T_{\text{пл}}$ 159-160°C (гексан). ЯМР ^1H (CDCl_3): 7.28-7.22 и 7.10-7.09 (m, 32 H, C_6H_4), 3.70-3.66 (m, 8 H, CH_2O), 3.31 (m, 8 H, CH_2C), 2.86 (m, 16 H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 2.12-2.05 (m, 24 H, CH_2P), 1.26 (s, 72 H, Me). ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 149.46 (C-*p*), 137.42 (d, $^3J_{\text{PC}} = 20.2$ Гц, C-*i*), 127.91 (C-*m*), 125.55 (C-*o*), 70.63 (CH_2C), 65.58 (CH_2O), 45.22 (CCH_2), 34.41 (CMe), 33.66 (d, $^1J_{\text{PC}} = 50.7$ Гц, CH_2P), 31.38 (Me), 30.75 (d, $^1J_{\text{PC}} = 53.9$ Гц, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 27.99 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$). ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 47.80 с. ИК (KBr): 3091, 3055, 3024 ($\nu=\text{CH}_{\text{Ar}}$), 2961, 2905, 2855 ($\nu=\text{CH}$), 1626, 1515 ($\nu\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}}$), 1463, 1393 (δCH_2), 1364, 1269 (δCH_3), 1107 ($\nu\text{C}-\text{O}$), 818 ($\delta\text{CH}_{\text{Ar}}$), 565, 552 (пл., $\text{P}=\text{S}$) cm^{-1} . Расчитано для $\text{C}_{109}\text{H}_{160}\text{O}_4\text{P}_4\text{S}_4$ (1786.59): С 73.28, Н 9.03, Р 6.93, S 7.18; Найдено С 73.30, Н 9.02, Р 6.80, S 7.16.

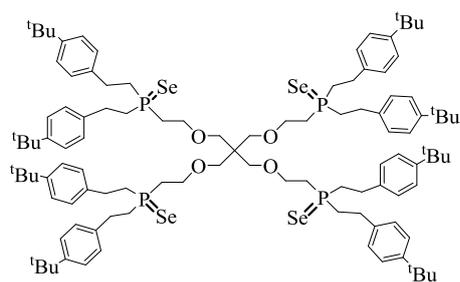
Тетра(2-[ди(2-фенилэтил)фосфороселеноил]этокси)неопентан (112e): Светло-желтое масло



(114 мг, Выход 75%, метод А) и (80 мг, 35%, метод Б). ЯМР ^1H (CDCl_3): 7.24-7.18 (m, 40 H, Ph), 3.62-3.48 (m, 8 H, CH_2O), 3.23 и 3.13 (m, 8 H, CH_2C), 2.91-2.89 (m, 16 H, CH_2Ph), 2.27-2.26 (m, 16

H, CH₂P), 2.09-2.08 (m, 8 H, PCH₂CH₂O). ЯМР ¹³C (CDCl₃): 140.50 (d, ³J_{PC} = 14.5 Гц, C-*i*), 128.85 (C-*m*), 128.35 (C-*o*), 126.67 (C-*p*), 69.79 (CH₂C), 66.27 (CH₂O), 45.28 (CCH₂), 33.23 (d, ¹J_{PC} = 43.2 Гц, CH₂P), 30.71 (d, ¹J_{PC} = 49.2 Гц, PCH₂CH₂O), 29.44 (CH₂Ph). ЯМР ³¹P (CDCl₃): 36.85 с. ИК (пленка): 3103, 3083, 3059, 3024, 3000 (ν=C_{Ph}), 2897, 2904, 2863 (ν=CH), 1602, 1583, 1495 (ν=C=C_{Ph}), 1453, 1400 (δCH₂), 1099 (νC-O); 750, 697 (δCH_{Ph}), 573 (νP=Se) см⁻¹. Расчитано для C₇₇H₉₆O₄P₄Se₄ (1525.32): C 60.63, H 6.34, P 8.12, Se 20.71; Найдено C 60.45, H 6.23, P 8.18, Se 20.35.

Тетра(2-{бис[2-(4-*tert*-бутил)фенилэтил]фосфороселеноил}этокси)неопентан (112f):

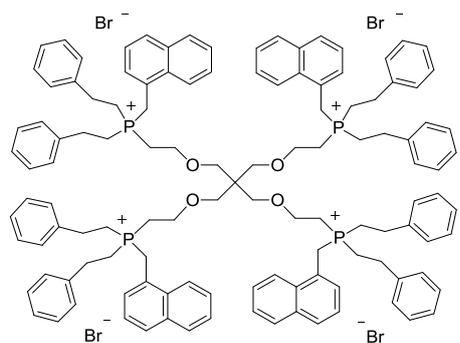


Белый порошок. (142 мг, Выход 72%, метод А). T_{пл} 159-160°C (гексан). ЯМР ¹H (CDCl₃): 7.27-7.10 (m, 32 H, C₆H₄), 3.80-3.60 (m, 8 H, CH₂O), 3.47-3.23 (m, 8 H, CH₂C), 2.87 (m, 16 H, CH₂C₆H₄), 2.24 (m, 24 H, CH₂P), 1.27 (s, 72 H, Me). ЯМР ¹³C (CDCl₃): 149.46 (C-*p*), 137.20 (d, ³J_{PC} = 14.5 Гц, C-*i*), 127.92 (C-*m*), 125.56 (C-*o*), 70.59 (CH₂C), 66.44 (CH₂O), 45.08 (CCH₂), 34.38 (CMe), 33.27 (d, ¹J_{PC} = 45.2 Гц, CH₂P), 31.34 (Me), 29.82 (d, ¹J_{PC} = 37.9 Гц, PCH₂CH₂O), 28.82 (CH₂C₆H₄). ЯМР ³¹P (CDCl₃): 37.46 с. ИК (KBr): 3091, 3054, 3021 (ν=C_{Ar}), 2961, 2904, 2865 (ν=CH), 1626, 1516 (νC=C_{Ar}), 1463, 1394 (δCH₂), 1363, 1268 (δCH₃), 1107 (νC-O), 818 (δCH_{Ar}), 564, 551 (пл., P=Se) см⁻¹. Расчитано для C₁₀₉H₁₆₀O₄P₄Se₄ (1974.17): C 66.31, H 8.17, P 6.28, Se 16.0; Найдено C 66.45, H 8.23, P 6.18, Se 16.35.

5.6.1.1.3.3.2. Синтез соли тетрафосфония

Раствор тетра(2-[ди(2-фенилэтил)фосфино]этокси)неопентан (**112a**) (420 мг, 0.35 ммоль) и 1-бромметилнафталина (310 мг, 1.4 ммоль) в 5 мл диэтилового эфира перемешивали в атмосфере аргона при 23-25°C в течение 0.5 ч. Растворитель удаляли в вакууме, остаток осаждали из CHCl₃ (1 мл) в пентане (7 мл) с получением 725 мг (99%) бромид фосфония **113**.

Тетра{2-[ди(2-фенилэтил)(1-нафтилметил)фосфонио]этокси}неопентан тетрабромид (113):



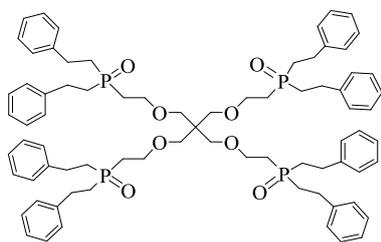
Белый порошок (725 мг, выход 99%). T_{пл} 109-110°C. ЯМР ¹H (CDCl₃): 8.45-8.43 и 7.86-7.00 (m, 68 H, Np, Ph), 4.80-4.76 (d, 8 H, ¹J_{PH} = 18.8 Гц, CH₂Np), 3.89-3.85 (m, 8 H, CH₂O), 3.55 (m, 8 H, CH₂C), 2.92 (m, 24 H, PCH₂CH₂O, CH₂Ph), 2.51 (m, 16 H, CH₂P) м.д. ЯМР ¹³C (CDCl₃): 138.62 (d, ³J_{PC} = 13.3 Гц, C-*i*), 134.00 C², 131.99 C¹¹, 129.45 C⁶, 129.14 C¹⁰, 128.69 (C-*m*), 128.28 (C-*o*), 127.67 C³, 126.89 (C-*p*), 126.59 C⁵, 125.62 C⁸, 125.14 C^{4,7}, 124.08 C⁹, 70.29 (CH₂C), 64.14 (CH₂O), 44.91 (CCH₂), 27.58 (CH₂Ph), 25.01 (d, ¹J_{PC} =

45.2 Гц, CH₂Np), 21.66 (d, ¹J_{PC} = 38.7 Гц, CH₂P), 21.11 (d, ¹J_{PC} = 50.0 Гц, PCH₂CH₂O) м.д. ЯМР ³¹P (CDCl₃): 31.99 м.д. ИК (KBr): 3006, 3085, 3058, 3027, 3000 (ν=CH_{Ph}), 2921, 2872 (ν=CH), 1602, 1510, 1499 (νC=C_{Ph}), 1455, 1396 (δCH₂), 1106 (C-O), 810, 778, 749, 670 (δCH_{Ph}) см⁻¹. Расчитано для C₁₂₁H₁₃₂Br₄O₄P₄ (2093.85): С 69.41, Н 6.35, Br 15.26, Р 5.92; Найдено: С 69.53, Н 6.32, Br 15.16, Р 5.98.

5.6.1.1.3.3. Реакция Виттига-Хорнера

Смесь тетрабромиды **113** (220 мг, 0.105 ммоль), бензальдегида (446 мг, 0.42 ммоль), ТЭБАХ (~0.001 мг), NaOH (700 мг), бензола (5.0 мл) и 2 мл H₂O интенсивно перемешивали в атмосфере аргона при 23-25°C в течение 1 ч. Органическую часть отделяли, промывали водой (3×0.5 мл) и сушили K₂CO₃. Бензол удаляли в вакууме, остаток растворяли в CHCl₃ (1 мл) и осаждали эфиром (10 мл). Осадок (бесцветное масло) отделяли, сушили в вакууме и получали 110 мг (82%) фосфинооксида **114**. Удаление хлороформа и эфира из экстракта дало 82 мг (85%) 2-фенилэтилнифталина (*Z*: *E* = 1: 4), бесцветное масло. Спектральные характеристики которого соответствуют справочным данным.

Тетра{2-[бис(2-фенилэтил)фосфорил]этокси}неопентан (114): б/ц масло (110 мг, выход 82%).



ЯМР ¹H (CDCl₃): 7.26-7.14 (m, 40 H, Ph), 3.51-3.44 (m, 8 H, CH₂O), 3.21 (m, 8 H, CH₂C), 2.89-2.83 (m, 16 H, CH₂Ph), 2.02-1.83 (m, 24 H, CH₂P) м.д. ЯМР ¹³C (CDCl₃): 140.40 (d, ³J_{PC} = 23.1 Гц, C-*i*), 128.30 (C-*m*), 127.59 (C-*o*), 126.12 (C-*p*), 69.52 (CH₂C), 64.47 (CH₂O), 44.48 (CCH₂), 30.35 (d, ¹J_{PC} = 68.8 Гц, CH₂P), 28.43 (d, ¹J_{PC} = 68.8

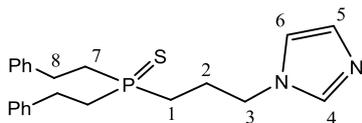
Гц, PCH₂CH₂O), 27.19 (CH₂Ph) м.д. ЯМР ³¹P (CDCl₃): 46.90 м.д. ИК (пленка): 3065, 3026 (ν=CH_{Ph}), 2950, 2871 (νCH), 1604, 1563, 1493 (νC=C_{Ph}), 1452 (δ CH₂), 1403, 1369, 1220 (δCH_{Ph}), 1100 (νCO), 1158 (νP=O), 995 (δCH_{Ph}), 754 (νP-C, δCH_{Ph}), 702 (δCH_{Ph}), 493 (δCPC) см⁻¹. Расчитано для C₇₇H₉₆O₈P₄ (1273.48): С 72.62, Н 7.60, Р 9.73; Найдено С 72.65, Н 7.56, Р 9.68.

5.6.1.1.3.4. Реакция винил- и аллилимидазолов с РН-соединениями

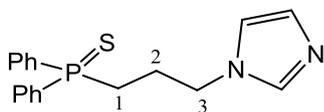
5.6.1.1.3.4.1. Взаимодействие бис(2-фенилэтил)фосфинсульфида с 1-аллилимидазолом

В пеницилинке смешивали 1-аллилимидазол (0.108 г, 1 ммоль) с фосфинсульфидом (1.017 ммоль). Смесь продували аргоном и перемешивали с помощью магнитной мешалки при 80°C 8 ч (для Ph₂P(S)H) и 2 дня (для (PhCH₂CH₂)₂P(S)H), получили твердый продукт.

(3-(1*H*-имидазол-1-ил)пропил)ди(2-фенилэтил)фосфинсульфид (98b). ЯМР ^1H (CDCl_3): 1.55 (м, H-C^2), 1.94 (секстет, H-C^1 $J = 7.2$ Гц), 2.05 (дд, H-C^7 , $J = 9.2$ и 17.7 Гц), 2.84 (дд, H-C^8 , $J = 8.7$ и 15.9 Гц), 3.86 (т, H-C^3 , $J = 6.6$ Гц), 6.85 и 7.01 (с, 2H, $\text{H-C}^{5,6}$ имидазол), 7.12-7.18 и 7.21-7.25 (м, Ph), 7.44 (с, 1H, H-C^4); (ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 23.6 (C^2), 26.9 (д, C^1 , J_{PC} 50.3 Гц), 27.58 (C^8), 31.82 (д, C^7 , J_{PC} 48.6 Гц), 40.14 (C^3), 46.20 (д, $J = 16.3$ Гц), 118.0 (C^5), 125.75 (п-С, Ph), 127.47 (о-С, Ph), 127.87 (м-С, Ph), 128.46 (C^6), 136.22 (C^4), 139.58 (д, i-С, Ph, $^3J_{\text{PC}}$ 12.9 Гц); ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 49.15 с. ИК (пленка): 3106б 3085, 3061, 3026 (ср.), 3001, 2933 (с.), 2865, 1602 (ср.), 1583, 1507 и 1497 (с.), 1454 (с.), 1403 (сл.), 1362, 1282, 1230 (с.), 1141 (сл.), 1108 (ср.), 1077 (ср.), 1056, 1030 (ср.), 948 (сл.) и 907 (ср.) 816 (ср.) 753 (оч.с., $\nu\text{P}=\text{S}$), 699 (с.), 664 (ср.), 623, 596 (сл.), 552, 497.

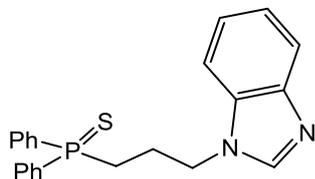


(3-(1*H*-имидазол-1-ил)пропил)дифенилфосфинсульфид (98a). ЯМР ^1H (CDCl_3): 1.97 (м, H-C^2), 2.34 (м, H-C^1), 4.08 (м, H-C^3), 6.89-7.89 (набор м., Im, Ph); ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 42.65 с.



5.6.1.1.3.4.2. Взаимодействие бис(2-фенилэтил)фосфинсульфида с 1-аллилбензимидазолом

В пеницилинке смешивали 1-аллилбензимидазол (0.079 г, 0.5 ммоль) с фосфинсульфидом (0.109 г, 0.5 ммоль). Смесь продували аргоном и перемешивали с помощью магнитной мешалки при 80°C 12 ч, получили твердый стеклообразный продукт.



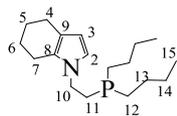
ЯМР ^1H (CDCl_3): 2.08 (м, H-C^2), 2.31 (м, H-C^1), 4.14 (м, H-C^3), 7.15-7.95 (набор м., Ph, VzIm). ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 42.72 с.

Взаимодействие бис(2-фенилэтил)фосфиноксида с 1-аллилимидазолом

В пеницилинке смешивали 1-аллилимидазол (0.109 г, 1.01 ммоль) с фосфиноксидом (0.269 г, 1.04 ммоль). Смесь продували аргоном и перемешивали с помощью магнитной мешалки при 100°C 2 дня, возвращали исходные реагенты.

5.6.1.1.3.5. Радикальное присоединение вторичных фосфинов к *N*-винилпирролам

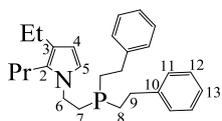
Общий метод: Эквимольную смесь вторичного фосфина и *N*-винилпиррола облучали (200 Вт, ртутная лампа) в кварцевой ампуле или нагревали при 65-70°C в присутствии ДАК (0.5-1.5 мас.% от реакционной смеси) в запаянной ампуле (время см. в таблице 28). Сырой продукт, вязкая неперегоняющаяся жидкость, очищали колоночной хроматографией на Al_2O_3 (элюент- Et_2O) и получали фосфин.



Ди(1-бутил)-2-(4,5,6,7-тетрагидро-1H-индол-1-ил)этилфосфин (119a). б/ц

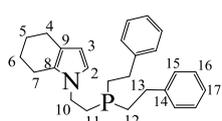
масло, ЯМР ^1H (CDCl_3): 0.94 (т, 6H, C^{15} -H, $^3J_{\text{HH}}$ 7.0), 1.40 (м, 8H, $\text{C}^{13,14}$ -H), 1.70-1.90 (м, 10H, $\text{C}^{5,6,11,12}$ -H), 2.54 (м, 4H, $\text{C}^{4,7}$ -H), 3.90 (кв, 2H, C^{10} -H $^3J_{10,11}$ 8.1), 5.91 (д, 1H, C^3 -H, $^3J_{2,3}=2.8$), 6.54 (д, 1H, C^2 -H, $^4J_{\text{PH}}$ 1.8); ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 13.52 (C^{15}), 21.69, 22.85, 23.14, 23.38 ($\text{C}^{4,7}$), 23.59 (д, C^{12} , $^1J_{\text{PC}}$ 12.5), 24.14 (д, C^{13} , $^2J_{\text{PC}}$ 11.1), 26.43 (д, C^{11} , $^1J_{\text{PC}}$ 15.5), 24.54 (д, C^{14} , $^3J_{\text{PC}}$ 11.0), 43.50 (д, C^{10} , $^3J_{\text{PC}}$ 22.0), 106.17 (C^3), 117.89 ($\text{C}^{2,9}$), 126.91 (C^8); ЯМР ^{31}P (CDCl_3): -33.23; Вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{NP}$ (293.43): С 73.68, Н 10.99, N 4.77, Р 10.56; Найдено: С 73.18, Н 11.34, N 4.46, Р 10.04.

Ди(2-фенилэтил)-2-(2-пропил-3-этил-пиррол-1-ил)этилфосфин (119b). б/ц масло, ЯМР ^1H



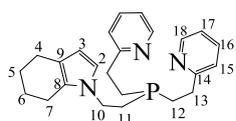
(CDCl_3): 0.96 (т, 3H, Me(Et), $^3J_{\text{HH}}$ 7.3), 1.18 (т, 3H, Me(Pr), $^3J_{\text{H,H}}$ 7.4), 1.53 [м, 2H, β - CH_2 (Pr)], 1.74 (м, 4H, C^8 -H), 1.89 (т, 2H, C^7 -H, $^3J_{6,7}$ 8.3), 2.43 [кв, 2H, CH_2 (Et)], 2.51(т, 2H, α - CH_2 (Pr), J_{HH} 8.0), 2.76 (м, 4H, C^9 -H), 3.93 (кв, 2H, C^6 -H, $^3J_{\text{PH}}$ 8.1), 6.02 (д, 1H, C^4 -H, $^3J_{4,5}$ 2.6), 6.54 (д, 1H, C^5 -H, $^4J_{\text{PH}}$ 0.7), 7.21 (м, 6H, $\text{C}^{11,13,15}$ -H), 7.31 (м, 4H, $\text{C}^{12,14}$ -H); ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 14.16 [CH_3 (Et)], 15.81 [CH_3 (Pr)], 19.45 [β - CH_2 (Pr)], 24.15 [CH_2 (Et)] и [α - CH_2 (Pr)], 26.36 (д, C^7 , $^1J_{\text{PC}}$ 16.0), 30.02 (д, C^8 , $^1J_{\text{PC}}$ 13.5), 32.33 (д, C^9 , $^2J_{\text{PC}}$ 15.1), 44.18 (д, C^6 , $^2J_{\text{PC}}$ 23.0), 106.93 (C^4), 118.05 (C^5), 122.28 (C^3), 126.16 (C^{13}), 128.10, 128.56, 128.39 ($\text{C}^{2,11,12,14,15}$), 142.60 (д, C^{10} , $^3J_{\text{PC}}$ 9.5); ЯМР ^{31}P (CDCl_3): -30.84. Вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{NP}$ (405.57): С 79.96, Н 8.95, N 3.45, Р 7.69; Найдено: С 79.46, Н 8.67, N 3.34, Р 7.50.

Бис[2-фенилэтил]2-(4,5,6,7-тетрагидро-1H-индол-1-ил)этилфосфин (119c). б/ц масло, ЯМР



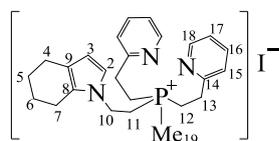
^1H (CDCl_3): 1.70-2.00 (м, 10H, $\text{C}^{5,6,11,12}$ -H), 2.56 (м, 4H, $\text{C}^{4,7}$ -H), 2.76 (м, 4H, C^{13} -H), 3.92 (кв, 2H, C^{10} -H, $^2J_{\text{PH}}$ 3.9), 5.98 (д, 1H, C^3 -H, $^3J_{2,3}$ 2.8), 6.55 (д, 1H, C^2 -H, $^4J_{\text{PH}}$ 1.8), 7.26 (м, 6H, $\text{C}^{15,17,19}$ -H), 7.34 (м, 4H, $\text{C}^{16,18}$ -H); ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 21.64, 22.87, 23.02, 23.26 ($\text{C}^{4,7}$), 28.60 (д, C^{10} , $^1J_{\text{PC}}$ 13.7), 29.13 (д, C^{11} , $^1J_{\text{PC}}$ 15.7), 31.91 (д, C^{13} , $^2J_{\text{PC}}$ 14.1), 43.38 (д, C^{10} , $^2J_{\text{PC}}$ 22.0), 106.16 (C^3), 117.90 ($\text{C}^{2,9}$), 125.74 (C^{17}), 126.24 (C^8), 127.77, 128.15, 128.39 ($\text{C}^{15,16,18,19}$), 142.00 (д, C^{14} , $^3J_{\text{PC}}$ 8.5); ЯМР ^{31}P (CDCl_3): -30.79. Вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{NP}$ (389.52): С 80.17, Н 8.28, N 3.60, Р 7.95; Найдено: С 79.88, Н 8.21, N 3.51, Р 7.83.

Бис[2-(2-пиридинил)этил]2-(4,5,6,7-тетрагидро-1H-индол-1-ил)этилфосфин (119d). б/ц



масло, ЯМР ^1H (CDCl_3): 1.70-2.00 (м, 10H, $\text{C}^{5,6,11,12}$ -H), 2.50 (м, 4H, $\text{C}^{4,7}$ -H), 2.93 (м, 4H, C^{13} -H), 3.91 (кв, 2H, C^{10} -H, $^3J_{10,11}$ 8.1, $^3J_{\text{PH}}$ 8.1), 5.92 (д, 1H, C^3 -H, $J_{2,3}$ 2.8), 6.55 (д, 1H, C^2 -H, $^4J_{\text{PH}}$ 2.5), 7.12 (дд, 2H, C^{17} -H, $^3J_{16,17}$ 8.0, $^3J_{17,18}$ 4.8), 7.15 (д, 2H, C^{15} -H, $^3J_{15,16}$ 8.0), 7.59 (т, 2H, C^{16} -H), 8.53 (д, 2H, C^{18} -H); ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 21.72, 22.98, 23.13, 23.28 ($\text{C}^{4,7}$), 26.51 (д, C^{13} , $^2J_{\text{PC}}$ 13.5), 29.21 (д, C^{11} , $^1J_{\text{PC}}$ 15.8), 34.21 (д, C^{13} , $^1J_{\text{PC}}$ 14.5), 43.48 (д, C^{10} , $^2J_{\text{PC}}$ 21.9), 106.15 (C^3), 117.29 (C^9), 118.03, 122.41 ($\text{C}^{15,17}$), 125.95 (C^8), 136.27 (C^{17}),

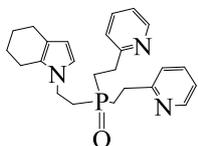
148.98 (C¹⁸), 161.53 (д, C¹⁴, ³J_{PC} 11.0); ЯМР ³¹P (CDCl₃): -30.52; Вычислено для C₂₄H₃₀N₃P (351.50): С 73.63, Н 7.72, N 10.73, Р 7.91; Найдено: С 73.14, Н 7.70, N 10.69, Р 7.05.



Иодид метил{бис[2-(2-пиридинил)этил]}[2-(4,5,6,7-тетрагидро-1H-индол-1-ил)этил]фосфония (120b). К раствору 0.23 г фосфина **119d** в 5

мл диэтилового эфира добавляли в инертной атмосфере (аргон) 0.34 г метилиодида. Смесь выдерживали 1 ч, выпавший кристаллический продукт желто-коричневого цвета, пересаждали из хлороформа в эфир, отфильтровывали, промывали эфиром, сушили, получили 0.29 г (93%) иодида **120b**, T_{пл} 30-31°C (эфир). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.61-1.77 м (4H, H^{5,6}), 1.87 д (2H, H¹⁹, ²J_{PH} 13.6), 2.36-2.53 м (4H, H^{4,7}), 2.81-2.86 м (4H, H¹²), 3.17-3.26 м (6H, H^{11,13}), 4.19-4.27 м (2H, H¹⁰), 5.86 д (1H, H³), 6.56 д (1H, H²), 7.16 дд (2H, H¹⁷), 7.34 д (2H, H¹⁵), 7.63 т (2H, H¹⁶), 8.44 д (2H, H¹⁸). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 6.56 д (C¹⁹, ¹J_{PC} 50.9), 20.51 д (C¹², ¹J_{PC} 49.7), 22.08, 22.96, 23.17, 23.28 C⁴⁻⁷, 24.24 д (C¹¹, ¹J_{PC} 48.1), 29.84 д (C¹³, ²J_{PC} 3.9), 39.58 д (C¹⁰, ²J_{PC} 2.0), 107.66 C³, 118.90 C⁹, 118.99 C², 122.27 и 123.46 C^{15,17}, 127.20 C⁸, 137.01 C¹⁶, 147.81 C¹⁸, 157.39 д (C¹⁴, ³J_{PC} 8.5). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃): 32.28 м. д. Найдено, %: С 55.89; Н 6.03; I 24.12; Р 5.95. C₂₅H₃₃N₃P. Вычислено, %: С 56.29; Н 6.24; I 23.79; Р 5.81.

Бис[2-(2-пиридинил)этил]2-(4,5,6,7-тетрагидро-1H-индол-1-ил)этилфосфин оксид (120a).



Через раствор 0.2 г фосфина **119d** в диэтиловом эфире пропускали в течение 1 ч пропускали воздух. Эфир отгоняли, остаток промывали холодным гексаном, сушили в вакууме. Получили 0.21(99%) г фосфиноксида **120a** в виде масла.

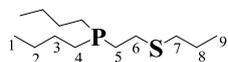
Спектр ЯМР ¹H(CDCl₃): 1.21-1.24 м (4H, H^{5,6}), 1.65-1.80 м (4H, H¹²), 2.09-2.18 м (4H, H^{4,7}), 2.42-2.59 м (4H, H^{10,11}), 3.02-3.08 м (4H, H¹³), 4.08-4.14 м (2H, H¹⁰), 5.88 д (1H, H³), 6.50 д (1H, H²), 7.10 дд (2H, H¹⁷), 7.13 д (2H, H¹⁵), 7.15 т (2H, H¹⁶), 7.59 д (2H, H¹⁸). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 21.84, 23.12, 23.28, 23.49 (C⁴⁻⁷), 28.00 д (C¹², ¹J_{PC} 64.4), 29.73 д (C¹³, ²J_{PC} 14.9), 30.53 д (C¹¹, ¹J_{PC} 61.1), 39.26 (C¹⁰), 107.03 (C³), 117.99 (C⁹), 118.41 (C²), 121.66 (C¹⁷), 122.84 (C¹⁵), 127.33 (C⁸), 136.67 (C¹⁶), 149.29 (C¹⁸), 159.80 д (C¹¹ ³J_{PC} 12.8). Спектр ЯМР ³¹P(CDCl₃): 45.67 м. д. Найдено, %: С 69.50; Н 7.02; Р 7.78. C₂₄H₃₀N₃OP. Вычислено, %: С 70.74; Н 7.42; Р 7.60.

5.6.1.1.3.6. Радикальное присоединение вторичных фосфинов к винилсульфидам и –селенидам

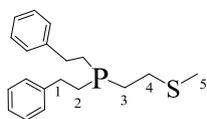
Дибутил[2-(пропилсульфанил)этил]фосфин (122a). Смесь фосфина **100** (0.11 г, 0.75 ммоль) и сульфида **121c** (0.09 г, 0.92 ммоль) помещали в кварцевую ампулу и облучали (200 Вт, ртутная ампула) 0.5 ч и получали фосфин **122a** с 98% выходом. Сырой продукт очищали с помощью колоночной хроматографии (Al₂O₃, Et₂O).

Общий метод: Эквимольную смесь вторичного фосфина и алкилвинилсульфида или -селенида облучали (200 Вт, ртутная лампа) в кварцевой ампуле или нагревали при 65-70°C в присутствии ДАК (0.5-1.5 мас.% от реакционной смеси) в запаянной ампуле. Сырой продукт очищали колоночной хроматографией на Al₂O₃ (элюент- Et₂O) и получали фосфин **122**.

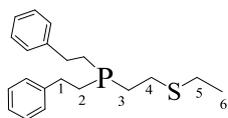
Дибутил(2-(пропилтио)этил)фосфин (122a). б/ц масло, Спектр ЯМР ¹H(CDCl₃): 0.84-0.93 (м, 6H, C¹-H), 0.97 (т, 3H, C⁹-H, *J* 7.3), 1.36-1.47 (м, 6H, C^{2,3,8}-H), 1.57-1.68 (м, 6H, C^{4,5}-H), 2.48-2.52 (т, 2H, C⁷-H), 2.55-2.59 (м, 2H, C⁶-H); Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 13.59 (C^{1,9}), 19.84 (C⁶, ²*J*_{PC} 8.8), 22.72 (C⁷), 24.26 (C², ³*J*_{PC} 10.9), 26.52 (C³, ²*J*_{PC} 12.2), 27.45 (C⁵, ¹*J*_{PC} 15.8), 27.84 (C⁴, ¹*J*_{PC} 12.5), 34.02 (C⁸); Спектр ЯМР ³¹P(CDCl₃): -28.85.



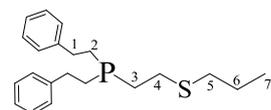
[2-(Метилтио)этил]ди(2-фенилэтил)фосфин (122c). б/ц масло, Спектр ЯМР ¹H(CDCl₃): 1.70-1.76 (м, 6H, C^{2,3}-H), 2.07 (с, 3H, C⁵-H), 2.54-2.60 (м, 2H, C⁴-H), 2.68-2.75 (м, 4H, C¹-H), 7.14-7.25 (м, 10H, Ph); Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 15.48 (C⁵), 22.18 (C⁴, ²*J*_{PC} 11.0), 26.89 (C³, ¹*J*_{PC} 15.2), 28.89 (C¹, ²*J*_{PC} 14.6), 32.21 (C², ¹*J*_{PC} 14.6), 125.95 (C-*p*), 128.07 (C-*m*), 128.2 (C-*o*), 142.54 (C-*i*, ³*J*_{PC} 10.2); Спектр ЯМР ³¹P(CDCl₃): -27.05;

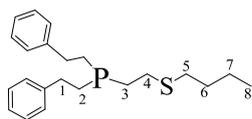


[2-(Этилтио)этил]ди(2-фенилэтил)фосфин (122d). б/ц масло, Спектр ЯМР ¹H(CDCl₃): 1.24 (т, 3H, C⁶-H), 1.71-1.77 (м, 6H, C^{2,3}-H), 2.50-2.55 (кв, 2H, C⁵-H), 2.57-2.64 (м, 2H, C⁴-H), 2.66-2.76 (м, 4H, C¹-H), 7.15-7.30 (м, 10H, Ph); Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 14.57 (C⁶), 25.81 (C⁵), 27.20 (C⁴, ²*J*_{PC} = 11.0 Гц), 28.03 (C³, ¹*J*_{PC} = 17.6 Гц), 28.84 (C¹, ²*J*_{PC} = 14.6 Гц), 32.13 (C², ¹*J*_{PC} = 14.1 Гц), 125.88 (C-*p*), 127.95 (C-*m*), 128.32 (C-*o*), 142.49 (C-*i*, ³*J*_{PC} = 10.7 Гц); Спектр ЯМР ³¹P(CDCl₃): -26.63; Масс спектр, *m/z* (%): 301 (100) [M⁺-C₂H₅], 241 (16) [M⁺-C₂H₄SC₂H₅], 135 (25) [C₈H₈P], 133 (46) [C₈H₅P], 105 (43) [C₈H₉], 103 (19) [C₈H₇], 91 (71) [C₇H₇], 77 (23) [C₆H₅]; for **50г**: 344 (0.14) [M⁺], 301 (100) [M⁺-C₃H₇], 241 (15) [M⁺-C₂H₄SC₃H₇], 135 (16) [C₈H₈P], 133 (10) [C₈H₅P], 105 (37) [C₈H₉], 103 (18) [C₈H₇], 91 (57) [C₇H₇], 77 (12) [C₆H₅]. **50д**: 359 (0.14) [M+H]⁺, 301 (100) [M⁺-C₄H₉], 241 (14) [M⁺-C₂H₄SC₄H₉], 135 (16) [C₈H₈P], 105 (45) [C₈H₉], 103 (17) [C₈H₇], 91 (71) [C₇H₇], 77 (17) [C₆H₅].



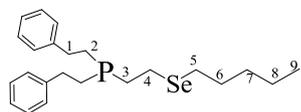
[2-(Пропилтио)этил]ди(2-фенилэтил)фосфин (122b). б/ц масло, Спектр ЯМР ¹H(CDCl₃): 0.96 (т, 3H, C⁷-H, *J* 7.3), 1.54-1.60 (м, 2H, C⁶-H), 1.68-1.75 (м, 6H, C^{2,3}-H), 2.44-2.47 (т, 2H, C⁵-H), 2.54-2.58 (м, 2H, C⁴-H), 2.68-2.86 (м, 4H, C¹-H), 7.12-7.26 (м, 10H, Ph); Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃): 13.56 (C⁷), 22.97 (C⁵), 27.51 (C⁴, ²*J*_{PC} = 16.0 Гц), 28.70 (C³, ¹*J*_{PC} = 17.6 Гц), 29.05 (C¹, ²*J*_{PC} = 14.5 Гц), 32.34 (C², ¹*J*_{PC} = 14.5 Гц), 34.32 (C⁶), 126.08 (C-*p*), 128.16 (C-*m*), 128.53 (C-*o*), 142.70 (C-*i*, ³*J*_{PC} = 10.3 Гц); Спектр ЯМР ³¹P(CDCl₃): -26.59;





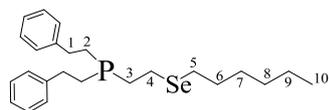
[2-(Бутилтио)этил]ди(2-фенилэтил)фосфин (122e). б/ц масло, Спектр ЯМР $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: 0.90 (т, 3 Н, $\text{C}^8\text{-H}$, J 7.3), 1.36-1.42 (кв., 2Н, $\text{C}^7\text{-H}$), 1.55-1.57 (т, 2Н, $\text{C}^6\text{-H}$), 1.71-1.77 (м, 6Н, $\text{C}^{2,3}\text{-H}$), 2.49-2.52 (т, 2Н, $\text{C}^5\text{-H}$), 2.56-2.62 (м, 2Н, $\text{C}^4\text{-H}$), 2.69-2.76 (м, 4Н, $\text{C}^1\text{-H}$), 7.12-7.26 (м, 10Н, Ph); Спектр ЯМР $^{31}\text{P}(\text{CDCl}_3)$: -27.05;

(2-(Амилселанил)этил)ди(2-фенилэтил)фосфин (122f). б/ц масло, Спектр ЯМР $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$:



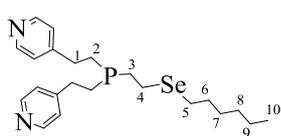
0.91 (т, 3Н, $\text{C}^9\text{-H}$, J 7.1), 1.33-1.39 (м, 4Н, $\text{C}^{7,8}\text{-H}$), 1.64-1.69 (м, 2Н, $\text{C}^6\text{-H}$), 1.76-1.83 (м, 6Н, $\text{C}^{2,3}\text{-H}$), 2.56-2.60 (т, 2Н, $\text{C}^5\text{-H}$, J 7.4), 2.62-2.71 (м, 2Н, $\text{C}^4\text{-H}$), 2.73-2.79 (м, 4Н, $\text{C}^1\text{-H}$), 7.16-7.31 (м, 10Н, Ph); Спектр ЯМР $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$: 13.57 (C^9), 18.89 (C^4 , $^2J_{\text{PC}}$ 16.0), 21.82 (C^8), 23.87 (C^5), 28.02 (C^3 , $^1J_{\text{PC}}$ 16.6), 29.21 (C^1 , $^2J_{\text{PC}}$ 13.5), 31.73 (C^7), 31.90 (C^2 , $^1J_{\text{PC}}$ 14.5), 31.97 (C^6), 125.64 (C-p), 127.70 (C-m), 128.07 (C-o), 142.20 (C-i , $^3J_{\text{PC}}$ 10.3); Спектр ЯМР $^{31}\text{P}(\text{CDCl}_3)$: -25.36;

(2-(Гексилселанил)этил)ди(2-фенилэтил)фосфин (122g). б/ц масло, Спектр ЯМР $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$:



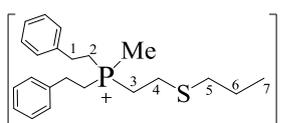
0.87 (т, 3Н, $\text{C}^{10}\text{-H}$, J 7.3), 1.27-1.37 (м, 6Н, $\text{C}^{7-9}\text{-H}$), 1.63-1.85 (м, 8Н, $\text{C}^{2,3,6}\text{-H}$), 2.21-2.28 (м, 2Н, $\text{C}^5\text{-H}$), 2.54-2.65 (м, 2Н, $\text{C}^4\text{-H}$), 2.68-2.76 (м, 4Н, $\text{C}^1\text{-H}$), 7.16-7.29 (м, 10Н, Ph); Спектр ЯМР $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$: 13.94 (C^{10}), 19.32 (C^4 , $^2J_{\text{PC}}$ 16.1), 22.59 (C^9), 24.56 (C^5), 28.47 (C^3 , $^1J_{\text{PC}}$ 16.6), 28.90 (C^1 , $^2J_{\text{PC}}$ 14.6), 29.69 (C^6), 31.40 (C^7), 32.35 (C^2 , $^1J_{\text{PC}}$ 14.5), 32.48 (C^8), 126.09 (C-p), 128.15 (C-m), 128.52 (C-o), 142.65 (C-i , $^3J_{\text{PC}}$ 10.0); Спектр ЯМР $^{31}\text{P}(\text{CDCl}_3)$: -25.86;

(2-(Гексилселанил)этил)ди[2-(4-пиридил)этил]фосфин (122h). б/ц масло, Спектр ЯМР



$^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: 0.87 (т, 3Н, $\text{C}^{10}\text{-H}$, J 7.0), 1.24-1.30 (м, 4Н, $\text{C}^{8,9}\text{-H}$), 1.35-1.39 (м, 2Н, $\text{C}^7\text{-H}$), 1.61-1.71 (м, 2Н, $\text{C}^6\text{-H}$), 1.74-1.79 (м, 6Н, $\text{C}^{2,3}\text{-H}$), 2.56-2.60 (т, 2Н, $\text{C}^5\text{-H}$), 2.62-2.68 (м, 2Н, $\text{C}^4\text{-H}$), 2.70-2.76 (м, 4Н, $\text{C}^1\text{-H}$), 7.10-7.15 (м, 4Н, $m\text{-NC}_6\text{H}_4$), 8.49-8.53 (м, 4Н, $o\text{-NC}_6\text{H}_4$); Спектр ЯМР $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$: 13.95 (C^{10}), 19.06 (C^4 , $^2J_{\text{PC}}$ 16.3), 22.45 (C^9), 24.46 (C^5), 27.66 (C^1 , $^2J_{\text{PC}}$ 16.0), 28.39 (C^3 , $^1J_{\text{PC}}$ 16.3), 29.54 (C^7), 30.44 (C^6), 31.37 (C^2 , $^1J_{\text{PC}}$ 21.5), 31.64 (C^8), 123.28 (C-m), 150.11 (C-o), 151.05 (C-i , $^3J_{\text{PC}}$ 10.3); Спектр ЯМР $^{31}\text{P}(\text{CDCl}_3)$: -24.95;

Иодид метил(дифенилэтил)[2-(пропилсульфанил)этил]фосфония (123). Раствор 0.43 г

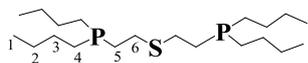


фосфина **122b** и 0.19 г метилиодида в 1.5 мл ТГФ перемешивали при 25-27°C в атмосфере аргона 3 ч. Растворитель удаляли в вакууме и остаток пересаждали из хлороформа в пентан. Получили 0.56 г (96%) медово-желтого продукта. Спектр ЯМР $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: 0.98 т (3Н, H^7 , J 7.2), 1.57-1.62 кв (2Н, H^6), 2.11-2.13 д (3Н, H^8 , J 13.56), 2.15-2.20 м (2 Н, H^5), 2.57 т (2Н, H^4), 2.81-3.02 м (10Н, H^{1-3}), 7.22-

7.31 м (10H, Ph); Спектр ЯМР $^{31}\text{P}(\text{CDCl}_3)$: 32.05 м. д. Найдено, %: С 53.39; Н 6.57; I 26.17; Р 6.79; S 7.14. $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{IPS}$ Вычислено, %: С 54.32; Н 6.63; I 26.09; Р 6.37; S 6.59.

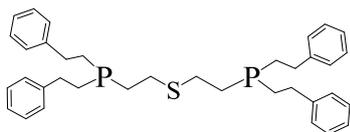
5.6.1.1.3.7. Радикальное присоединение вторичных фосфинов к дивинилсульфиду

Бис[2-(дибутилфосфино)этил]сульфид (124a). Смесь 0.07 г фосфина **100**, 0.02 г дивинилсульфида и 0.001 г ДАК (1% от общей массы реагентов) нагревали при 65-70°C в течение 10 ч в запаянной ампуле, и получали



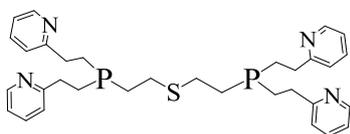
дифосфинсульфид с выходом 97%. Сырой продукт очищали колоночной хроматографией на Al_2O_3 (элюент- Et_2O) и получали фосфин **124a**. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д., (J , Гц): 0.83-0.90 м (12H, CH_3); 1.34-1.40 м (24H, CH_2); 1.59-1.63 м (4H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 2.54-2.60 м (4H, SCH_2). Спектр ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д., (J , Гц): 13.66 (CH_3); 19.90 д (SCH_2 , $^2J_{\text{PC}}$ 8.9); 24.32 д (CH_2 , $^3J_{\text{PC}}$ 11.0); 26.62 д (CH_2 , $^2J_{\text{PC}}$ 12.3); 27.44 д ($\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{S}$, $^1J_{\text{PC}}$ 16.1); 27.91 д (PCH_2 , $^1J_{\text{PC}}$ 12.5). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}(\text{CDCl}_3)$: δ_{P} -28.29 м. д.

Бис{2-[ди(2-фенилэтил)фосфино]этил}сульфид (124b). Смесь 0.14 г фосфина **95a** и 0.025 г дивинилсульфида помещали в кварцевую ампулу и облучали (200 Вт, ртутная лампа) 1 ч и получили сульфид **124b** с выходом 98%.



Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д., (J , Гц): 1.71-1.78 м (12H, CH_2P); 2.61-2.65 м (4H, CH_2S); 2.70-2.78 м (8H, CH_2Ph); 7.15-7.26 м (20H, Ph). Спектр ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д., (J , Гц): 27.43 д (SCH_2 , $^2J_{\text{PC}}$ 16.3); 27.72 д ($\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{S}$, $^1J_{\text{PC}}$ 18.4); 32.35 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}}$ 14.6); 126.13 ($n\text{-C}_6\text{H}_5$); 128.17 ($m\text{-C}_6\text{H}_5$), 128.3 ($o\text{-C}_6\text{H}_5$); 142.66 д ($i\text{-C}_6\text{H}_5$, $^3J_{\text{PC}}$ 10.5). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}(\text{CDCl}_3)$: δ_{P} -26.62 м. д.

Бис{2-[ди(2-пиридин-2-илэтил)фосфино]этил}сульфид (124c). Смесь 0.11 г фосфина **86a**, 0.02 г дивинилсульфида и 0.001 г ДАК (1% от общей массы реагентов) нагревали при 65-70°C в течение 10 ч в запаянной ампуле, и получали дифосфинсульфид с выходом 98%. Сырой продукт очищали колоночной хроматографией на Al_2O_3 (элюент- Et_2O) и получали фосфин **124c**. Спектр



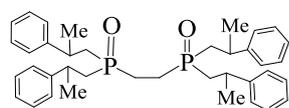
ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д., (J , Гц): 1.60-1.80 м (4H, PCH_2); 1.85-1.98 м (8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Py}$); 2.90-3.00 м (8H, CH_2Py); 7.03-7.18 м (8H, $\text{C}^{4,6}$ Py); 7.50-7.62 м (4H, C^5 Py); 8.45-8.53 м (4H, C^3 Py). Спектр ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д., (J , Гц): 26.56 д (CH_2Py , $^2J_{\text{PC}}$ 13.8); 27.07 д (SCH_2 , $^2J_{\text{PC}}$ 18.5); 34.35 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}}$ 14.6); 121.44, 122.86 ($\text{C}^{4,6}$ Py); 136.63 (C^5 Py); 149.57 (C^3 Py); 162.2 (C^2 Py). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}(\text{CDCl}_3)$: δ_{P} -26.36 м. д.

5.6.1.2. Реакции присоединения к алкинам

5.6.1.2.1. Реакция нуклеофильного присоединения вторичных фосфинсульфидов и фосфиноксидов к терминальным ацетиленам

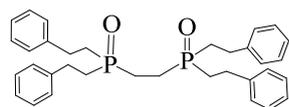
5.6.1.2.1.1. Реакция бис(2-фенилпропил)фосфиноксида с ацетиленом

В автоклав поместили фосфиноксид **125** (1.2 г, 4.2 ммоль) и $\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (3.5 г, 62.5 ммоль) в ДМСО (70 мл) и насыщали ацетиленом. Смесь перемешивали при 70°C в течение 3 ч, охлаждали, разбавляли водой, экстрагировали бензолом. Бензольные вытяжки промывали водой, сушили поташом, бензол отгоняли, остаток сушили в вакууме. Выход 0.9 г (72%) соединения **126b**, белые кристаллы, $T_{\text{пл}}$ $158\text{--}160^\circ\text{C}$ (гексан). Спектры ЯМР ^1H (CDCl_3): 1.11–1.32



м (12H, CH_3), 1.50–1.69 м (12H, CH_2P), 3.03–3.17 м (4H, CHPh), 6.95–7.34 м (20H, Ph). Спектры ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 20.81, 20.38, 20.51 и 21.81 м ($\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 24.84 м (CH_3), 33.89, 34.17, 34.37 м (CHPh), 36.47, 36.97, 37.10, 37.59, 37.79 и 37.94 м (CH_2P , $^1J_{\text{PC}}$ 48.0, 51.5, 52.4, 47.1, 41.8 и 53.0 Гц), 126.87 и 126.91 (C_p), 127.01 и 127.06 (C_o), 128.85 (C_m), 146.43 м (C_i). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 45.76 : 46.08 : 46.69 : 46.99 = 1 : 3.8 : 6.6 : 1.7. ИК (KBr): 3100, 3060, 3040, 3026, 3000 ($\nu=\text{CH}_{\text{Ph}}$); 2960, 2945, 2920, 2900, 2869 (νCH); 1600, 1584, 1495 ($\nu\text{C}=\text{C}_{\text{Ph}}$) 1445 (δCH_2); 1412, 1375 (δCH_3); 1205 ($\delta\text{CH}_{\text{Ph}}$); 1145 ($\nu\text{P}=\text{O}$); 840, 820 ($\delta\text{CH}_{\text{Ph}}$); 780 (δCH_2); 738, 695 ($\delta\text{CH}_{\text{Ph}}$); 520 (δCPC) cm^{-1} . Найдено, %: С 76.30; Н 8.14; Р 10.26. $\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{O}_2\text{P}_2$. Вычислено, %: С 76.23; Н 8.08; Р 10.35.

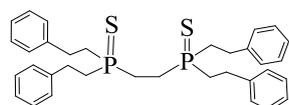
1,2-Бис[ди(2-фенилэтил)фосфорил]этан (126a) (табл. 30). В автоклаве в условиях синтеза



соединения (**126b**) из фосфиноксида **50** (0.3 г, 1.2 ммоль) и $\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (1.04 г, 18.6 ммоль) в ДМСО (35 мл) при 50°C в течение 3 ч получили 0.26 г (81%) соединения **126a**, белый порошок, $T_{\text{пл}}$ 209°C (гексан). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 1.84–1.86 м (4H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 1.99–2.00 м (8H, CH_2P), 2.88–2.89 м (8H, CH_2Ph), 7.18–7.28 м (20H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 20.44 м ($\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$, $^1J_{\text{PC}}$ 57.8 Гц), 27.79 (CH_2Ph), 30.12 м ($\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$, $^1J_{\text{PC}}$ 63.4 Гц), 126.74 (C_p), 128.17 (C_o), 128.87 (C_m), 140.59 м (C_i , $^3J_{\text{PC}}$ 12.6 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 47.30 м. д. ИК (KBr): 3106, 3085, 3060, 3026, 3000 ($\nu=\text{CH}_{\text{Ph}}$); 2949, 2932, 2906, 2869 (νCH); 1602, 1584, 1495 ($\nu\text{C}=\text{C}_{\text{Ph}}$); 1451 (δCH_2); 1212 ($\delta\text{CH}_{\text{Ph}}$); 1153 ($\nu\text{P}=\text{O}$); 944, 834 ($\delta\text{CH}_{\text{Ph}}$); 781 (δCH_2); 746, 700 ($\delta\text{CH}_{\text{Ph}}$); 499 (δCPC) cm^{-1} . Найдено, %: С 75.35; Н 7.48; Р 11.61. $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{P}_2$. Вычислено, %: С 75.26; Н 7.43; Р 11.42.

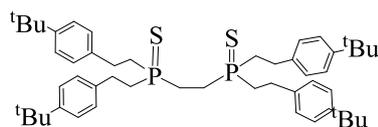
5.6.1.2.1.2. Реакция бис(2-фенилэтил)фосфинсульфида с ацетиленом

Суспензию $\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (1.04 г, 18.6 ммоль) в ДМСО (10 мл) насыщали ацетиленом и прибавляли по каплям раствор фосфинсульфида **95c** (0.26 г, 1.0 ммоль) в ДМСО (4 мл) в течение 1.5 ч при 50°C и барботировании ацетилена. Смесь перемешивали еще 0.5 ч, после чего подачу ацетилена прекращали, прибавляли 0.07 г фосфинсульфида в ДМСО (1 мл) и стабилизировали в течение 1 ч при 50°C . Реакционную смесь охлаждали, разбавляли водой, экстрагировали бензолом. Бензольные вытяжки промывали водой, сушили поташом, бензол отгоняли, остаток сушили в вакууме. Выход 0.16 г (59%) соединения **126c**, белые кристаллы,



$T_{\text{пл}}$ 166- 168 $^\circ\text{C}$ (гексан). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 1.93-1.95 м (4H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 2.04-2.06 м (8H, CH_2P), 2.90-2.92 м (8H, CH_2Ph), 7.17–7.27 м (20H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 24.07 м ($\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$, $^1J_{\text{PC}}$ 56.1 Гц), 28.49 (CH_2Ph), 32.55 м ($\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$, $^1J_{\text{PC}}$ 48.9 Гц) 126.71 (C_p), 128.44 (C_o), 128.87 (C_m), 140.24 м (C_i , $^3J_{\text{PC}}$ 12.8 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 51.32. ИК (KBr): 3100, 3079, 3063, 3025, 3000 ($\nu=\text{CH}_{\text{Ph}}$); 2895, 2864, 2851 (νCH); 1601, 1583, 1494 ($\nu\text{C}=\text{C}_{\text{Ph}}$), 1452, 1436, 1401 (δCH_2); 1189, 1180, 1141, 952, 858 ($\delta\text{CH}_{\text{Ph}}$); 780 (δCH_2); 759 ($\nu\text{P}-\text{C}$), 746, 702 ($\delta\text{CH}_{\text{Ph}}$); 545 ($\nu\text{P}=\text{S}$); 503 (δCPC) cm^{-1} . Найдено, %: С 70.65; Н 7.58; Р 10.89, S 11.03. $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{P}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 71.05; Н 7.01; Р 10.78; S 11.16.

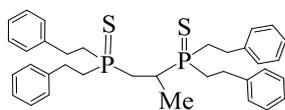
1,2-Бис(ди[4-(*трет*-бутил)-2-фенилэтил]тиофосфорил)этан **126d** (табл. 30). В условиях синтеза соединения **126b** из фосфинсульфида **84a** (0.3 г, 0.78 ммоль) и $\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (1.04 г, 18.6 ммоль) в ДМСО (35 мл) при 50°C в течение 3 ч, получили 0.21 г (68%) соединения **126d**, белый порошок, $T_{\text{пл}}$ 242 $^\circ\text{C}$ (гексан). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 1.25 с (36H, CH_3), 2.04-2.06 м (12H, CH_2P), 2.81-2.91 м (8H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$),



7.09–7.27 м (16H, C_6H_4). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 23.94 м ($\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$, $^1J_{\text{PC}}$ 45.0 Гц), 28.04 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 31.38 с (CH_3), 32.76 м ($\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $^1J_{\text{PC}}$ 48.0 Гц), 34.44 [$\text{C}(\text{CH}_3)$], 125.68 (C_o), 127.96 (C_m), 137.15 (C_i , $^3J_{\text{PC}}$ 13.3 Гц), 149.63 (C_p). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 51.45 м. д. ИК (KBr): 3094, 3055, 3024 ($\nu=\text{CH}_{\text{Ar}}$); 2962, 2933, 2902, 2866 (νCH); 1516 ($\nu\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}}$); 1474, 1463, 1446 (δCH_2); 1410, 1394, 1363, 1269 (δCH_3); 811 ($\delta\text{CH}_{\text{Ar}}$); 561, 552 ($\nu\text{P}=\text{S}$) cm^{-1} . Найдено, %: С 74.90; Н 9.01; Р 7.53, S 8.17. $\text{C}_{50}\text{H}_{72}\text{P}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 75.14; Н 9.08; Р 7.75; S 8.02.

5.6.1.2.1.3. Реакция бис(2-фенилэтил)фосфинсульфида с метилацетиленом

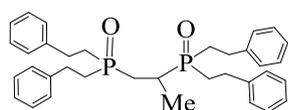
Суспензию $\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (1.04 г, 18.6 ммоль) в ДМСО (10 мл) насыщали метилацетиленом и прибавляли по каплям раствор фосфинсульфида **95c** (0.26 г, 1.0 ммоль) в ДМСО (5 мл) в течение 0.5 ч при 50°C и барботировании метилацетилена. Смесь перемешивали еще 0.5 ч, после чего подачу метилацетилена прекращали, прибавляли 0.07 г фосфинсульфида в ДМСО (1 мл) и стабилизировали в течение 1 ч при 50°C . Реакционную смесь охлаждали, разбавляли водой, экстрагировали бензолом. Бензольные вытяжки промывали водой, сушили поташом, бензол отгоняли, остаток сушили в вакууме. Выход 0.33 г (94%, **126f**), бесцветные прозрачные кристаллы, $T_{\text{пл}} 106^\circ\text{C}$ (гексан). Спектры ЯМР ^1H (CDCl_3): 1.37 (д.д., 3H, Me, $^2J_{\text{HH}} 7.1$ и $^3J_{\text{PH}} 17.6$



Гц), 1.54-1.58 (м, 1H, CHCH_2P), 2.02-2.04 (м, 1H, CHP), 2.15-2.17 (м, 8H, CH_2P), 2.48-2.64 (м, 1H, CHCH_2P), 2.79-2.98 (м, 8H, CH_2Ph), 7.19–7.28 (м, 20H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 15.42 (Me), 28.66 д (CH_2Ph , $^2J_{\text{PC}} 2.9$ Гц), 29.79 д (CHP , $^1J_{\text{PC}} 45.7$ Гц), 30.03 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} 46.4$ Гц), 30.40 д и 30.57 д (Me, $^1J_{\text{PC}} 45.7$ Гц), 33.76 д и 34.68 д (CHCH_2P , $^1J_{\text{PC}} 47.9$ Гц), 126.31 (C_p) 127.96 (C_o), 128.42 (Cm), 140.11 д (C_i , $^3J_{\text{PC}} 12.8$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 50.43 (д, PCH_2 , $^3J_{\text{PP}} 43.6$ Гц) и 60.41 (д, PCH , $^3J_{\text{PP}} 43.6$ Гц). Для отнесения сигналов в спектрах ЯМР ^1H использована двумерная гомоядерная методика ЯМР ^1H - ^1H COSY с развязкой от ядра ^{31}P . ИК (KBr): 3103, 3083, 3062, 3024, 3000 ($\nu=\text{CH}_{\text{Ph}}$); 2970, 2949, 2928, 2900, 2864 (νCH); 1601, 1583, 1495, 1452 ($\nu\text{C}=\text{Ph}$); 744, 698 ($\delta\text{CH}_{\text{Ph}}$); 560, 545 ($\nu\text{P}=\text{S}$) cm^{-1} . Найдено, %: C 71.45; H 7.17; P 10.89, S 10.59. $\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{S}_2\text{P}_2$. Вычислено, %: C 71.40; H 7.19; P 10.52; S 10.89.

1,2-Бис[ди(2-фенилэтил)фосфорил]пропан (126e). В условиях синтеза соединения **126f** из фосфинооксида **50** (1.0 г, 3.9 ммоль) и $\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (3.5 г, 62.5 ммоль) при 60°C в течение 2 ч получили 1.02 г (93%) соединения **126e**, бесцветные прозрачные кристаллы, $T_{\text{пл}} 96^\circ\text{C}$ (гексан).

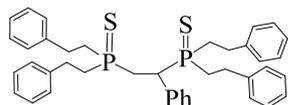
Спектры ЯМР $^1\text{H}\{\text{P}\}$, (CDCl_3): 1.36 д или д. д. в спектре без развязки от ядра ^{31}P (3H, Me, $^2J_{\text{HH}} 7.0$ Гц, $^3J_{\text{PH}} 16.6$ Гц), 1.52 д. д (1H, CHCH_2P , $^2J_{\text{HH}} 15.0$ Гц, $^3J_{\text{HH}} 11.2$ Гц), 1.88 м (1H, CH_2P), 2.03 м (6H, CH_2P), 2.15 м (1H, CH_2P), 2.27 д (1H, CHCH_2P , $^3J_{\text{HH}}$ не определяется), 2.34 д. кв (1H, CH), 2.93 м (8H, CH_2Ph), 7.08–7.30 м (20H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 15.37 (Me), 27.08 д (CHCH_2P , $^1J_{\text{PC}}$



59.8 Гц), 27.51 д. д (CHP , $^1J_{\text{PC}} 63.6$ Гц), 27.69, 27.83, 27.87 и 27.93 д (CH_2Ph , $^2J_{\text{PC}} 3.5, 5.2, 3.8$ и 6.8 Гц, соответственно), 27.67, 28.16, 30.53 и 31.78 д (CH_2P , $^1J_{\text{PC}} 58.1, 61.2, 62.7$ и 62.2 Гц), 126.64, 126.67 (C_p), 128.18, 128.20, 128.25 и 128.28 (C_o), 128.83 (Cm), 140.81 д и 140.88 д (C_i , $^3J_{\text{PC}} 11.9$ Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ_{P} , м. д.: 49.9 д (PCH_2 , $^3J_{\text{PP}} 44.4$ Гц) и 59.9 д (PCH , $^3J_{\text{PP}} 44.4$ Гц). Для отнесения сигналов в спектрах ЯМР ^1H использована двумерная гомоядерная методика

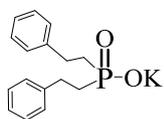
ЯМР ^1H - ^1H COSY с развязкой от ядра ^{31}P . ИК (KBr): 3103, 3083, 3060, 3024, 3000 ($\nu=\text{CH}_{\text{Ph}}$); 2921, 2900, 2853 (νCH); 1601, 1583, 1494, 1452 ($\nu\text{C}=\text{C}_{\text{Ph}}$); 1175 ($\nu\text{P}=\text{O}$); 750, 698 ($\delta\text{CH}_{\text{Ph}}$) cm^{-1} . Найдено, %: С 75.45; Н 7.17; Р 10.88. $\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{P}_2$. Вычислено, %: С 75.54; Н 7.55; Р 11.15.

5.6.1.2.1.4. Реакция бис(2-фенилэтил)фосфинсульфида с фенилацетиленом



К раствору фосфинсульфида **95c** (0.11 г, 0.4 ммоль) и фенилацетилена (0.02 г, 0.2 ммоль) в ТГФ (3 мл) добавляли $\text{KOH}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (0.01 г, 0.2 ммоль) и перемешивали при 25°C в течение 3 ч, ТГФ удалили, остаток растворили в эфире, фильтровали, эфир удалили, получили 0.1 г (77%) соединения **126g**, бесцветные прозрачные кристаллы, $T_{\text{пл}}$ $138\text{--}140^\circ\text{C}$ (гексан). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): 1. 50-1.55 (м, 1H, CHCH_2P), 2.05-2.07 (м, 1H, CHP), 2.12-2.17 (м, 8H, CH_2P), 2.22-2.68 (1H, CHCH_2P), 2.70-3.07 (м, 8H, CH_2Ph), 7.12-7.64 (м, 25H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 28.55 д и 28.40, 28.70, 28.89 и 29.03 (CH_2Ph), 31.37 д (CHP , $^1J_{\text{PC}}$ 48.1), 31.94, 32.97, 33.42 и 33.65 (м, CH_2P , $^1J_{\text{PC}}$ 48.1, 45.2, 45.9 и 45.2 Гц, соответственно), 40.72 (д, PCH_2CHP , $^1J_{\text{PC}}$ 48.2 Гц), 126.48 и 126.74 (C_p), 127.95, 128.19, 128.39 и 128.65 (C_o), 128.54 и 128.86 (C_m), 140.07, 140.37, 140.73 (м, C_i , $^3J_{\text{PC}}$ 15.0, 12.4 и 14.7 Гц, соответственно) Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 52.53 (д, $^3J_{\text{PP}}$ 49.3 Гц) и 58.26 (д, $^3J_{\text{PP}}$ 49.3 Гц). Наблюдаемые в 2М спектре NOESY корреляции позволили отнести резонансные сигналы протонов CHPhCH_2 фрагмента. Отнесение сигналов четвертичных атомов углерода ^{13}C проведено с применением 2М метода НМВС. Все наблюдаемые в 2М спектрах ЯМР корреляции позволяют однозначно отнести положение резонансных сигналов и подтвердить структуру соединения. ИК спектр (KBr): 3103, 3083, 3060, 3024, 3000 ($=\text{CH}-\text{Ph}$); 2921, 2900, 2853 (C-H); 1601, 1583, 1494, 1452 (C=C-Ph); 750, 698 [$\delta(\text{CH}-\text{Ph})$]; 569 (P=S) cm^{-1} . Найдено, %: С 73.45; Н 7.10; Р 9.89, S 10.59. $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{S}_2\text{P}_2$. Вычислено, %: С 73.81; Н 6.81; Р 9.52; S 9.85.

Бис(2-фенилэтил)фосфинат калия. Бесцветный порошок, $T_{\text{пл}}$ $87\text{--}89^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (CD_3OD): 1.71-1.78 (м, 4H, CH_2P), 2.77-2.81 (м, 4H, CH_2Ph), 7.09-7.17 (м, 10H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3OD): 30.30 CH_2Ph , 34.00 (д, CH_2P , $^1J_{\text{PC}}$ 88.5 Гц), 126.7 (C_p), 129.12 (C_o), 129.37 (C_m), 144.4 (д, C_i , $^3J_{\text{PC}}$ 14.3 Гц). Спектр ЯМР ^{31}P (CD_3OD): 40.07 м.д. ИК (KBr): 3400, 3277 (νK^+ , H_2O); 3090, 3060, 3027 ($\nu=\text{CH}_{\text{Ph}}$); 2957, 2933, 2904, 2860 ($\nu\text{C}-\text{H}$); 2281, 2140-2420 (K^+); 1584, 1601, 1495, 1453 ($\nu\text{C}=\text{C}_{\text{Ph}}$); 1404, 1212 (δCH_2); 1136 ($\nu\text{P}=\text{O}$); 1117 ($\nu^{\text{as}}\text{PO}_2^-$); 1033 ($\nu^{\text{s}}\text{PO}_2^-$); 862, 833 (δCH_2); 784, 737, 698 ($\delta\text{CH}_{\text{Ph}}$); 750 (δPC); 572, 502, 479 (δPO_2^-) cm^{-1} . Найдено, %: С 61.71; Н 6.03; Р 9.57; К 12.49. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{KO}_2\text{P}$. Вычислено, %: С 61.52; Н 5.81; Р 9.92, К 12.52.

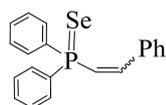


5.6.1.2.1. Реакции радикального присоединения (вторичных фосфинселенидов к терминальным ацетиленам)

5.6.1.2.1.1. Синтез алкенилфосфинселенидов в присутствии ДАК: типичная методика

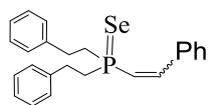
Смесь фосфинселенида (**84b**, **95d**, **127a,b**) и ацетилена (молярное соотношение = 1 : 3) в присутствии 2 мас.% ДАК перемешивали в атмосфере аргона при 65-70°C (время указано в табл. 31). За ходом реакции следили с помощью спектров ЯМР ^{31}P , которые показали исчезновение пиков исходного вторичного фосфинселенида при $\sim 2\text{-}5$ (д) м.д. и появление новых пиков при $\sim 20\text{-}35$ м.д. соответствующие третичным алкенилфосфин селенидам **128**. Затем избыток фенилацетилена удаляли в вакууме, остаток дважды промывали небольшим количеством диэтилового эфира и сушили в вакууме с получением алкенилфосфин селенидов **6a-d**.

(2-Фенилвинил)(дифенил)фосфинселенид (128a). Воскообразный продукт, выход 75%,



$Z : E = 97 : 3$. ЯМР для **Z**-изомера: ^1H ЯМР (CDCl_3): 6.41 (dd, $^2J_{\text{HP}} = 18.1$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 13.5$ Гц, 1H, =CHP), 7.00 (m, H_m , H_p , 3H, PhC=), 7.25 (m, H_m , 4H, PhP), 7.27 (m, H_p , 2H, PhP), 7.37 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 43.8$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 13.5$ Гц, 1H, =CHPh), 7.46 (m, H_o , 2H, PhC=), 7.86 (m, H_o , 4H, PhP). ^{13}C ЯМР (CDCl_3): 122.05 (d, $^1J_{\text{CP}} = 74.1$ Гц, =CP), 127.40 (C_m, PhC=), 128.40 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.5$ Гц, C_m, PhP), 128.81 (C_p, PhC=), 130.19 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.1$ Гц, C_o, PhC=), 131.32 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.0$ Гц, C_p, PhP), 131.78 (C_i, $^1J_{\text{CP}} = 72.0$ Гц, PhP), 131.80 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.0$ Гц, C_o, PhP), 134.30 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.6$ Гц, C_i, PhC=), 145.85 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.2$ Гц, =CPh). ^{31}P ЯМР (CDCl_3): 20.19 ($^1J_{\text{SeP}} = 719.2$ Гц). ЯМР для **E**-изомера: ^1H ЯМР (CDCl_3): 6.92 (dd, $^2J_{\text{HP}} = 20.1$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 16.4$ Гц, 1H, =CHP), 7.35 (m, H_m , H_p , 3H, PhC=), 7.44 (m, H_m , H_p , 6H, PhP), 7.52 (m, H_o , 2H, PhC=), 7.52 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 33.9$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 16.4$ Гц, 1H, =CHPh), 7.80 (m, H_o , 4H, PhP). ^{13}C ЯМР (CDCl_3): 118.73 (d, $^1J_{\text{CP}} = 78.5$ Гц, =CP), 128.08 (C_o, PhC=), 128.30 (C_p, PhC=), 128.40 (C_m, PhP), 128.70 (C_m, PhC=), 130.0 (C_p, PhP), 131.80 (C_o, PhP), 131.90 (C_i, PhP), 134.90 (d, $^3J_{\text{CP}} = 19.8$ Гц, C_i, PhC=), 148.94 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.6$ Гц, =CPh). ^{31}P ЯМР (CDCl_3): 29.01 ($^1J_{\text{SeP}} = 729.1$ Гц). ИК (пленка): 1656 (C=C), 486 (P=Se) cm^{-1} . Расчитано для. $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{PSe}$: C, 65.40; H, 4.67; P, 8.43; Se, 21.50. Найдено: C, 65.70; H, 4.38; P, 8.15; Se, 21.78.

(2-Фенилвинил)[бис(2-фенилэтил)]фосфинселенид (128b). Воскообразный продукт, выход

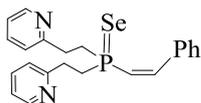


70%, $Z : E = 91 : 9$. **Z**-изомер: бесцветное твердое вещество, $T_{\text{пл}}$ 84-86 °C (гексан). ЯМР ^1H (CDCl_3): 2.25 (m, 4H, CH_2P), 2.77 (m, 4H, CH_2Ph), 5.98 (dd, $^2J_{\text{HP}} = 18.1$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 13.5$ Гц, 1H, =CHP), 6.92 (m, H_o , 4H, Ph CH_2), 7.16 (m, H_p , 2H, Ph CH_2), 7.21 (m, H_m , 4H, Ph CH_2), 7.29 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 41.0$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 13.5$ Гц, 1H, =CHPh), 7.36 (m, H_p , 1H, PhC=), 7.42 (m, H_m , 2H, PhC=), 7.82 (m, H_o , 2H, PhC=). ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 29.58 (d,

$^2J_{CP} = 2.3$ Гц, CH_2Ph), 33.17 (d, $^1J_{CP} = 46.2$ Гц, CH_2P), 121.57 (d, $^1J_{CP} = 62.9$ Гц, $=\text{CP}$), 126.54 (C_p , PhCH_2), 128.25 (C_o , PhCH_2), 128.61 (C_m , $\text{PhC}=\text{}$), 128.68 (C_m , PhCH_2), 129.45 (C_p , $\text{PhC}=\text{}$), 129.67 (C_o , $\text{PhC}=\text{}$), 135.85 (d, $^3J_{CP} = 6.5$ Гц, C_i , $\text{PhC}=\text{}$), 140.48 (d, $^3J_{CP} = 15.3$ Гц, C_i , PhCH_2), 145.55 (d, $^2J_{CP} = 2.7$ Гц, $=\text{CPh}$). ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 20.71 ($^1J_{\text{SeP}} = 688.3$ Гц). ЯМР для ***E*-изомера**: ЯМР ^1H (CDCl_3): 2.38 (m, 4H, CH_2P), 2.87 (m, 4H, CH_2Ph), 6.31 (dd, $^2J_{\text{HP}} = 21.8$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 16.6$ Гц, 1H, $=\text{CHP}$), 7.15-7.23 (m, 10H, PhCH_2), 7.36 (m, H_m , H_p , 3H, $\text{PhC}=\text{}$), 7.45 (m, H_o , 2H, $\text{PhC}=\text{}$), 7.59 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 23.0$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 16.6$ Гц, 1H, $=\text{CHPh}$). ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 29.20 (CH_2Ph), 33.30 (d, $^1J_{CP} = 47.5$ Гц, CH_2P), 116.73 (d, $^1J_{CP} = 70.5$ Гц, $=\text{CP}$), 126.40 (C_p , PhCH_2), 128.10 (C_o , $\text{PhC}=\text{}$), 128.50 (C_o , PhCH_2), 128.60 (C_m , PhCH_2), 128.97 (C_m , $\text{PhC}=\text{}$), 130.20 (C_p , $\text{PhC}=\text{}$), 134.74 (d, $^3J_{CP} = 19.6$ Гц, C_i , $\text{PhC}=\text{}$), 140.68 (d, $^3J_{CP} = 15.4$ Гц, C_i , PhCH_2), 151.10 (d, $^2J_{CP} < 2$ Гц, $=\text{CPh}$). ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 33.15 ($^1J_{\text{SeP}} = 714.2$ Гц). ИК (пленка): 1638 ($\text{C}=\text{C}$), 474 ($\text{P}=\text{Se}$) cm^{-1} . Расчитано для $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{PSe}$: C, 68.08; H, 5.95; P, 7.32; Se, 18.65. Найдено: C, 67.82; H, 6.01; P, 7.05; Se, 18.94.

Бис[2-(4-*tert*-бутилфенил)этил](2-фенилвинил)фосфинселенид (128c). Воскообразный продукт, выход 80%, $Z : E = 75 : 25$. ЯМР для ***Z*-изомера**: ЯМР ^1H (CDCl_3): 1.29 (s, 18H, Me), 2.37 (m, 4H, CH_2P), 2.85 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 6.01 (dd, $^2J_{\text{HP}} = 17.9$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 13.4$ Гц, 1H, $=\text{CHP}$), 6.91 (m, H_o , 4H, C_6H_4), 7.25-7.46 (m, 7H, H_m , H_p , $\text{PhC}=\text{}$, H_m , C_6H_4), 7.28 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 41.2$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 13.4$ Гц, 1H, $=\text{CHPh}$), 7.89 (m, H_o , 2H, $\text{PhC}=\text{}$). ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 28.86 (d, $^2J_{CP} = 3.2$ Гц, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 31.25 (Me), 33.90 (d, $^1J_{CP} = 43.9$ Гц, CH_2P), 34.23 (CMe_3), 121.33 (d, $^1J_{CP} = 63.1$ Гц, $=\text{CP}$), 125.3 (C_m , C_6H_4), 128.08 (C_o , C_6H_4), 128.69 (C_m , $\text{PhC}=\text{}$), 129.50 (C_p , $\text{PhC}=\text{}$), 129.58 (C_o , $\text{PhC}=\text{}$), 135.71 (d, $^3J_{CP} = 6.4$ Гц, C_i , $\text{PhC}=\text{}$), 137.03 (d, $^3J_{CP} = 14.8$ Гц, C_i , C_6H_4), 145.15 (d, $^2J_{CP} = 3.6$ Гц, $=\text{CPh}$), 149.15 (C_p , C_6H_4). ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 20.75 м.д. ЯМР ^{77}Se (CDCl_3): δ -248.3 ($^1J_{\text{SeP}} = 688.4$ Гц). ЯМР для ***E*-изомера**: ЯМР ^1H (CDCl_3): 1.29 (s, 18H, Me), 2.38 (m, 4H, CH_2P), 2.87 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 6.35 (dd, $^2J_{\text{HP}} = 21.8$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 16.4$ Гц, 1H, $=\text{CHP}$), 6.91 (m, H_o , 4H, C_6H_4), 7.25-7.46 (m, 9H, H_m , C_6H_4 , $\text{PhC}=\text{}$, H_o , H_m , H_p , $\text{PhC}=\text{}$), 7.60 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 23.2$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 16.4$ Гц, 1H, $=\text{CHPh}$). ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 28.55 (d, $^2J_{CP} = 2.0$ Гц, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 31.25 (Me), 34.10 (d, $^1J_{CP} = 46.7$ Гц, CH_2P), 34.23 (CMe_3), 117.01 (d, $^1J_{CP} = 67.5$ Гц, $=\text{CP}$), 125.3 (C_m , C_6H_4), 128.30 (C_o , C_6H_4), 128.69 (C_o , $\text{PhC}=\text{}$), 128.90 (C_m , $\text{PhC}=\text{}$), 130.10 (C_p , $\text{PhC}=\text{}$), 134.75 (d, $^3J_{CP} = 18.8$ Гц, C_i , $\text{PhC}=\text{}$), 137.26 (d, $^3J_{CP} = 14.0$ Гц, C_i , C_6H_4), 149.11 (C_p , C_6H_4), 150.25 (d, $^2J_{CP} = 6.0$ Гц, $=\text{CPh}$). ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 33.50. ЯМР ^{77}Se (CDCl_3): -420.1 ($^1J_{\text{SeP}} = 712.0$ Гц). ИК (пленка): 1655 ($\text{C}=\text{C}$), 476 ($\text{P}=\text{Se}$) cm^{-1} . Расчитано для $\text{C}_{32}\text{H}_{41}\text{PSe}$: C, 71.76; H, 7.72; P, 5.78; Se, 14.74. Найдено: C, 72.02; H, 7.99; P, 5.89; Se, 14.48.

Бис[2-(2-пиридил)этил](*Z*-2-фенилвинил)фосфинселенид (128d). Воскообразный продукт, выход 60%, $Z : E = 95 : 5$. ЯМР ^1H (CDCl_3): 2.46 (m, 4H, CH_2P), 3.02 (m, 4H, CH_2Py), 6.03 (dd,



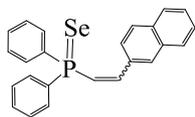
$^2J_{PH} = 18.6$ Гц, $^3J_{HH} = 13.7$ Гц, 1H, =CHP), 6.97 (m, 2H, H₃, Py), 7.08 (m, 2H, H₅, Py), 7.25 (dd, $^3J_{HP} = 41.3$ Гц, $^3J_{HH} = 13.7$ Гц, 1H, =CHPh), 7.32 (m, 1H, H_p, PhC=), 7.38 (m, 2H, H_m, PhC=), 7.53 (m, 2H, H₄, Py), 7.83 (m, 2H, H_o, PhC=), 8.45 (m, 2H, H₆, Py). ЯМР ^{13}C (CDCl₃): 30.57 (d, $^1J_{CP} = 45.2$ Гц, CH₂P), 31.56 (CH₂Py), 121.40 (d, $^1J_{CP} = 60.0$ Гц, =CP), 121.60 (C₅, Py), 122.83 (C₃, Py), 128.40 (C_m, PhC=), 129.50 (C_p, PhC=), 129.69 (C_o, PhC=), 135.82 (d, $^3J_{CP} = 6.1$ Гц, C_i, PhC=), 136.40 (C₄, Py), 145.40 (d, $^2J_{CP} = 2.5$ Гц, =CPh), 149.20 (C₆, Py), 159.70 (C₂, Py). ЯМР ^{31}P (CDCl₃): 22.3. ЯМР ^{77}Se (CDCl₃): -252.2 ($^1J_{SeP} = 692.9$ Гц). Расчитано для C₂₂H₂₃N₂PSe: C, 62.12; H, 5.45; N, 6.59; P, 7.28; Se, 18.56. Найдено: C, 62.39; H, 5.72; P, 7.01; Se, 18.28. ИК (пленка, ν, см⁻¹): 1591 (C=C), 468 (P=Se).

5.6.1.2.1.2. Синтез и характеристика алкенилфосфинселенидов при УФ-инициировании:

типовая методика

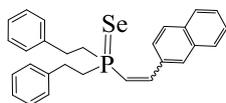
Раствор фосфинселенида (**84b**, **95d**, **127a**) и ацетилена (их мольное соотношение 1: 1) в диоксане помещали в кварцевую ампулу в атмосфере аргона и облучали УФ (ртутная лампа 200 Вт) в течение указанного времени (см. таблицу 32). Затем растворитель удаляли под вакуумом, остаток очищали, как описано выше.

[2-(2-Нафтил)винил](дифенил)фосфинселенид (128e). Воскообразный продукт, выход 53%, Z : E = 60 : 40. ЯМР для **Z-isomer**: ЯМР 1H (CDCl₃): 6.50 (dd, $^2J_{HP} = 18.1$ Гц, $^3J_{HH} = 13.5$ Гц, 1H, =CHP), 7.50 (dd, $^3J_{HP} = 43.1$ Гц, $^3J_{HH} = 13.5$ Гц, 1H, =CH,Np), 7.18-7.52, 7.78-8.10



(m, 17H, Ph, Np). ЯМР ^{13}C (CDCl₃): 122.60 (d, $^1J_{CP} = 73.9$ Гц, =CP), 126.36-133.12 (Ph, Np), 145.81 (d, $^2J_{CP} = 2.0$ Гц, =CNp). ЯМР ^{31}P (CDCl₃): 20.33. ЯМР ^{77}Se (CDCl₃): -261.2 ($^1J_{SeP} = 717.1$ Гц). ЯМР для **E-изомера**: ЯМР 1H (CDCl₃): 7.02 (dd, $^2J_{HP} = 19.8$ Гц, $^3J_{HH} = 16.6$ Гц, 1H, =CHP), 7.67 (dd, $^3J_{HP} = 22.8$ Гц, $^3J_{HH} = 16.6$ Гц, 1H, =CHNp), 7.18-7.52, 7.78-8.10 (m, 17H, Ph, Np). ЯМР ^{13}C (CDCl₃): 118.90 (d, $^1J_{CP} = 77.9$ Гц, =CP), 126.36-133.12 (Ph, Np), 148.99 (d, $^2J_{CP} = 7.2$ Гц, =CNp). ИК (пленка): 1650 (C=C), 477 (P=Se) см⁻¹. ЯМР ^{31}P (CDCl₃): 29.18. ЯМР ^{77}Se (CDCl₃): -310.3 ($^1J_{SeP} = 727.0$ Гц). Расчитано для C₂₄H₁₉PSe: C, 69.07; H, 4.59; P, 7.42; Se, 18.92. Найдено: C, 68.79; H, 4.82; P, 7.14; Se, 18.64.

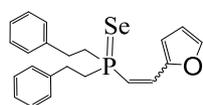
[2-(2-Нафтил)винил][бис(2-фенилэтил)]фосфинселенид (128f). Воскообразный продукт, выход 74%, Z : E = 50 : 50. ЯМР для **Z-изомера**: ЯМР 1H (CDCl₃): 2.25 (m, 4H, CH₂P), 2.76 (m,



4H, CH₂Ph), 6.03 (dd, $^2J_{HP} = 18.1$ Гц, $^3J_{HH} = 13.5$ Гц, 1H, =CHP), 6.83 (m, 4H, H_o, PhCH₂), 7.42 (dd, $^3J_{HP} = 41.1$ Гц, $^3J_{HH} = 13.5$ Гц, 1H, =CHNp), 7.07-7.91 (m, 12H, Ph, Np), 8.49 (s, 1H, H₁, Np). ЯМР ^{13}C (CDCl₃): 29.57 (d, $^2J_{CP} = 3.0$ Гц, CH₂Ph), 33.28 (d, $^1J_{CP} = 44.7$ Гц, CH₂P), 121.49 (d, $^1J_{CP} = 63.8$ Гц, =CP), 126.03-129.63 (Ph, Np),

133.18 (d, $^3J_{CP} = 6.6$ Гц, C₂, Np), 140.21 (d, $^3J_{CP} = 15.4$ Гц, C_i, Ph), 145.56 (d, =CNp, $^2J_{CP} = 3.0$ Гц, =CNp). ЯМР ^{31}P (CDCl₃): 20.91 ($^1J_{SeP} = 688.4$ Гц). ЯМР для **E-изомера**: ЯМР ^1H (CDCl₃): 2.40 (m, 4H, CH₂P), 2.99 (m, 4H, CH₂Ph), 6.38 (dd, $^2J_{HP} = 21.7$ Гц, $^3J_{HH} = 16.6$ Гц, 1H, =CHP), 7.74 (dd, $^3J_{HP} = 23.3$ Гц, $^3J_{HH} = 16.6$ Гц, 1H, =CHPh), 7.07-7.91 (m, 17H, Ph, Np). ЯМР ^{13}C (CDCl₃): 29.26 (d, $^2J_{CP} < 2$ Гц, CH₂Ph), 34.39 (d, $^1J_{CP} = 47.0$ Гц, CH₂P), 116.80 (d, $^1J_{CP} = 68.2$ Гц, =CP), 123.88 (C₁, Np), 126.03-129.63 (Ph, Np), 132.20 (d, $^3J_{CP} = 19.1$ Гц, C₂, Np), 140.54 (d, $^3J_{CP} = 15.4$ Гц, C_i, Ph), 150.98 (d, $^2J_{CP} = 6.6$ Гц, =CNp). ЯМР ^{31}P (CDCl₃): 33.42 ($^1J_{SeP} = 713.1$ Гц). ИК (пленка): 1658 (C=C), 477 (P=Se) см⁻¹. Расчитано для C₂₈H₂₇PSe: C, 71.03; H, 5.75; P, 6.54; Se, 16.68. Найдено: C, 70.79; H, 5.98; P, 6.30; Se, 16.97.

[2-(2-Фурил)винил][бис(2-фенилэтил)]фосфинселенид (128g). Воскообразный продукт, выход 60%, *Z* : *E* = 35 : 65. ЯМР для **Z-изомера**: ЯМР ^1H (CDCl₃): 2.27 (m, 4H, CH₂P), 3.31 (m,



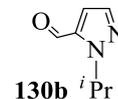
4H, CH₂Ph), 5.79 (dd, $^2J_{HP} = 14.0$ Гц, $^3J_{HH} = 14.2$ Гц, 1H, =CHP), 6.50 (dd, $^3J_{3-4} = 3.4$ Гц, $^3J_{4-5} = 1.7$ Гц, 1H, H₄, Fu), 6.77 (dd, $^3J_{HP} = 39.4$ Гц, $^3J_{HH} = 14.2$ Гц, 1H, =CH-Fu), 6.84 (dd, $^3J_{3-4} = 3.4$ Гц, $^4J_{3-5} = 1.0$ Гц, 1H, H₃, Fu), 7.07-7.27 (m, 10H, Ph), 7.51 (dd, $^3J_{4-5} = 1.7$ Гц, $^4J_{3-5} = 1.0$ Гц, 1H, H₅, Fu). ЯМР ^{13}C (CDCl₃): 29.49 (CH₂Ph), 34.13 (d, $^1J_{CP} = 45.6$ Гц, CH₂P), 112.59 (C₄, Fu), 117.01 (C₃, Fu), 117.60 (d, $^1J_{CP} = 62.3$ Гц, =CP), 126.58 (C_p, Ph), 128.33 (C_m, Ph), 128.64 (C_o, Ph), 130.09 (d, $^2J_{CP} = 7.6$ Гц, =C-Fu), 140.74 (d, $^3J_{CP} = 15.3$ Гц, C_i, Ph), 144.63 (C₅, Fu), 150.18 (d, $^3J_{CP} = 8.4$ Гц, C₂, Fu). ЯМР ^{31}P (CDCl₃): 24.70 ($^1J_{SeP} = 690.1$ Гц). ЯМР для **E-изомера**: ЯМР ^1H (CDCl₃): 2.30 (m, 4H, CH₂P), 2.91 (m, 4H, CH₂Ph), 6.23 (dd, $^2J_{HP} = 21.8$ Гц, $^3J_{HH} = 16.4$ Гц, 1H, =CHP), 6.43 (dd, $^3J_{3-4} = 3.2$ Гц, $^3J_{4-5} = 1.7$ Гц, 1H, H₄, Fu), 6.54 (dd, $^3J_{3-4} = 3.2$ Гц, $^4J_{3-5} = 1.0$ Гц, 1H, H₃, Fu), 7.07-7.27 (m, 10H, Ph), 7.41 (dd, $^3J_{HP} = 22.7$ Гц, $^3J_{HH} = 16.4$ Гц, 1H, =CH-Fu), 7.42 (dd, $^3J_{4-5} = 1.7$ Гц, $^4J_{3-5} = 1.0$ Гц, 1H, H₅, Fu). ЯМР ^{13}C (CDCl₃): 29.14 (CH₂Ph), 34.34 (d, $^1J_{CP} = 48.0$ Гц, CH₂P), 112.17 (C₄, Fu), 113.79 (d, $^1J_{CP} = 69.5$ Гц, =CP), 113.96 (C₃, Fu), 126.36 (C_p, Ph), 128.24 (C_m, Ph), 128.56 (C_o, Ph), 137.70 (d, $^2J_{CP} = 7.6$ Гц, =C-Fu), 140.47 (d, $^3J_{CP} = 15.7$ Гц, C_i, Ph), 144.26 (C₅, Fu), 151.22 (d, $^3J_{CP} = 22.0$ Гц, C₂, Fu). ЯМР ^{31}P (CDCl₃): 33.72 ($^1J_{SeP} = 714.2$ Гц). ИК (пленка): 1663 (C=C), 470 (P=Se) см⁻¹. Расчитано для C₂₂H₂₃OPSe: C, 63.93; H, 5.61; P, 7.49; Se, 19.10. Найдено: C, 63.65; H, 5.89; P, 7.68; Se, 19.38.

5.6.1.3. Реакции присоединения вторичных фосфинхалькогенидов к С=О группе

5.6.1.3.1. Взаимодействие вторичных фосфинхалькогенидов с 4-, 5-пиразолкарбальдегидами

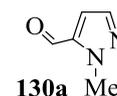
5.6.1.3.1.1. Синтез исходных пиразолкарбальдегидов

5.6.1.3.1.1.1. 1-Изопропил-1*H*-пиразол-5-карбальдегид



К механически перемешиваемому раствору 1-изопропил-1*H*-пиразола (110 г, 1.0 моль) в ТГФ (500 мл) по каплям добавляли раствор *n*-BuLi (1.05 моль, 420 мл, 2.5 М). В течение всего периода добавления температуру поддерживали ниже -5°C . После завершения добавления охлаждающую баню удаляли и полученную суспензию перемешивали в течение 2 часов. Температура постепенно повышалась и по истечении указанного времени достигла 22°C . Смесь перемешивали при этой температуре еще 2 часа, затем охлаждали до -15°C и по каплям добавляли ДМФА (1.1 моль, 80.0 г, 85 мл). Охлаждающую баню удаляли, и смесь перемешивали в течение ночи. Полученный раствор снова охлаждали до -15°C и по каплям добавляли водный раствор HCl (3 × 50 мл; 50 мл 5% раствора, 50 мл 20% раствора и, наконец, 50 мл концентрированной HCl) при интенсивном перемешивании до достижения pH ~ 7. На этом этапе температура поддерживалась ниже 0°C . Перемешивание продолжали еще 1.5 ч, органическую фазу отделяли, водную фазу последовательно экстрагировали CH_2Cl_2 (200 мл) и метил-*трет*-бутиловым эфиром (МТБЭ, 3 × 150 мл). Объединенные органические слои затем промывали раствором HCl (5%, 100 мл), насыщенным раствором NaHCO_3 до pH ~ 7 и рассолом (100 мл), сушили над MgSO_4 и упаривали при пониженном давлении (50 Торр). Остаток очищали перегонкой на 20-см колонке Вигре, получая чистый карбальдегид **130b** (101 г, выход 73%) в виде бесцветного масла. $T_{\text{кип}}$ $34\text{--}36^{\circ}\text{C}$ при 2 Торр. ЯМР ^1H (CDCl_3) δ 1.48 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Гц, 6H, Me), 5.38 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Гц, 1H, CH), 6.83 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Гц, 1H, H-4 в Pyr), 7.50 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Гц, 1H, H-3 в Pyr), 9.82 (s, 1H, CHO). ЯМР ^{13}C (CDCl_3) δ 21.95 (Me), 52.19 (CH), 114.96 (C-4 в Pyr), 137.75 (C-5 в Pyr), 137.96 (C-4 в Pyr), 179.20 (CHO). $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$: calcd C 60.85, H 7.30, N 20.28; Найдено: C 60.75, H 7.41, N 20.30.

5.6.1.3.1.1.2. 1-Метил-1*H*-пиразол-5-карбальдегид



Соединение получали, как описано ранее, из 1-метил-1*H*-пиразола (100 г, 1.22 моль), *n*-BuLi (1.27 моль, 506 мл, 2.5 М) и ДМФА (92.3 г, 1.27 моль, 97 мл.) в сухом ТГФ (700 мл). Экстракцию проводили МТБЭ (3×150 мл). После общей обработки полученный карбальдегид **130a** был очищен перегонкой (73 г, выход 55%), бесцветное масло. $T_{\text{кип}}$ $55\text{--}56^{\circ}\text{C}$ при 5 Торр

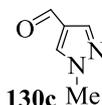
(Лит. 67°C при 16 Торр).^[1647] ЯМР ¹H (CDCl₃): 4.18 (s, 3H, CH₃-N), 6.91 (d, 1H, ³J=2.0 Гц, СНС-N), 7.53 (d, 1H, ³J=2.0 Гц, СНN), 9.87 (s, 1H, CHO) м.д. ¹³C ЯМР (CDCl₃): 39.31 (CH₃-N), 114.78 (СНС-N), 138.54 (СНN), 138.98 (СНС-N), 179.83 (CHO) ppm. C₅H₆N₂O: calcd C 54.54, H 5.49, N 25.44; Найдено: C 54.50, H 4.52; N 25.42.

5.6.1.3.1.1.3. Синтез пиразольных карбальдегидов 1-Метил-1*H*-пиразол- и 1,3-Диметил-1*H*-пиразол-4-карбальдегидов

(Общая методика)

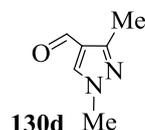
Эти соединения были получены из 1-метил-1*H*-пиразола или 1,3-диметил-1*H*-пиразола в системе POCl₃/ДМФА (условия Вильсмайера-Хаака) с выходами 57 или 61% соответственно в виде бесцветных масел, затвердевающих при стоянии в белую кристаллическую массу.^[1648-1649]

1-Метил-1*H*-пиразол-4-карбальдегид



Выход: 57%; бесцветные мелкие кристаллы; T_{кип} 87-89°C при 7 Торр (Лит. 90-92°C при 10 Торр),^[1650] T_{пл} 27-28°C (Лит. 30°C).^[1651] ЯМР ¹H (CDCl₃): 3.96 (s, 3H, Me), 7.88 (s, 2H, H-3,5 в Pyr), 9.81 (s, 1H, CHO). ЯМР ¹³C (CDCl₃) δ 38.96 (Me), 124.05 (C-4 в Pyr), 133.26 (C-5 в Pyr), 140.19 (C-3 в Pyr), 183.59 (CHO). Вычислено для C₅H₆N₂O: C 54.54, H 5.49, N 25.44; Найдено: C 54.35, H 5.41, N 25.30.

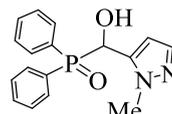
1,3-Диметил-1*H*-пиразол-4-карбальдегид



Выход: 61%; бесцветные мелкие кристаллы; T_{кип} 100-103°C при 3 Торр (Лит. 98-100°C при 2 Торр),^[1652] T_{пл} 50-51°C (гептан) (Лит. 49-50 °C).^[1653] ЯМР ¹H (CDCl₃): 2.43 (s, 3H, Me), 3.87 (s, 3H, NMe), 7.77 (m, 1H, C-5 Pyr), 9.81 (s, 1H, CHO). ЯМР ¹³C (CDCl₃): 12.38 (Me), 38.66 (NMe), 121.11 (C-3 в Pyr), 135.08 (C-5 в Pyr), 150.36 (C-4 в Pyr), 183.69 (CHO). Вычислено для C₆H₈N₂O: C 58.05, H 6.50, N 22.57; Найдено: C 58.00, H 6.45, N 22.30.

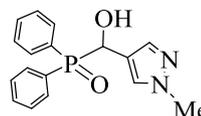
5.6.1.3.1.2. Синтез халькогенофосфорилгидроксиметилпиразолов (Общая процедура)

Смесь соответствующего карбальдегида **130** (1,05 ммоль) и соответствующего вторичного фосфинхалькогенида (1.00 ммоль) в толуоле (2 мл) перемешивали при 23–50°C в течение 6–94 ч в атмосфере Ar (см. таблицу 34). Толуол удаляли в вакууме и остаток промывали Et₂O (1 мл), растворяли в СНCl₃ и осаждали в гексан. Полученное твердое вещество сушили под вакуумом с получением подходящего халькогенофосфорилгидроксиметилпиразола **132**.



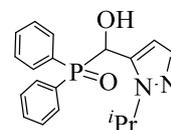
(Дифенилфосфорил)(1-метил-1H-пиразол-5-ил)метанол (132a)

Б/ц кристаллы (148 мг, 95%); $T_{пл}$ 69-70°C (гексан). ИК (KBr): 3430, 3184, 3064, 2948, 2855, 1704, 1635, 1481, 1436, 1397, 1167, 1121, 1065, 1005, 936, 749, 724, 695, 541 cm^{-1} . ЯМР 1H ($CDCl_3$): 3.52 (s, 3H, Me), 5.52 (d, $^2J_{PH} = 5.9$ Гц, 1H, СНР), 6.05 (br. t, $^3J_{HH} = ^4J_{PH} = 1.8$ Гц, 1H, Н-4 в Рур), 7.23 (d, $^3J_{HH} = 1.8$ Гц, 1H, Н-3 в Рур), 7.38-7.44 (m, 4H, H_m в Ph), 7.49-7.59 (m, 2H, H_p в Ph), 7.67 и 7.72 (br. d, $^3J_{HH} = 8.2$ Гц, $^3J_{PH} = 10.8$ Гц, 4H, H_o в Ph). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 36.94 (Me), 66.18 (d, $^1J_{PC} = 89.4$ Гц, СНР), 106.83 (d, $^3J_{PC} = 2.1$ Гц, С-4 в Рур), 128.30 и 128.48 (d, $^3J_{PC} = 11.5$ и 11.7 Гц, С_m), 128.44 и 130.27 (d, $^1J_{PC} = 97.7$ Гц, С_{ipso}), 131.63 и 132.30 (d, $^2J_{PC} = 9.0$ Гц, С_o), 132.31 (С_p), 137.71 (С-3 в Рур), 138.35 (С-5 в Рур). ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): 31.37. ЯМР ^{15}N ($CDCl_3$): -180.7 (1-NMe), -76.1 (2-N). Вычислено для $C_{17}H_{17}N_2O_2P$: С 65.38, Н 5.49, N 8.97, Р 9.92; Найдено: С 65.54, Н 5.57, N 8.69, Р 10.23.



(Дифенилфосфорил)(1-метил-1H-пиразол-4-ил)метанол (132i)

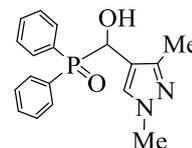
Белый порошок (141 мг, 90%); $T_{пл}$ 172-173°C (гексан). ИК (KBr): 3390, 3239, 3135, 3056, 2916, 1649, 1553, 1482, 1436, 1402, 1340, 1266, 1159, 1053, 1009, 987, 852, 755, 727, 696, 552 cm^{-1} . ЯМР 1H ($CDCl_3$): 3.65 (s, 3H, Me), 5.45 (d, $^2J_{PH} = 2.7$ Гц, 1H, СНР), 7.08 (s, 1H, Н-3 в Рур), 7.35 (m, 2H, H_m), 7.37 (s, 1H, Н-5 в Рур), 7.45 (m, 2H, H_m), 7.53 (m, 2H, H_p), 7.66 и 7.83 (br. dd, $^3J_{HH} = 8.3$ Гц, $^3J_{PH} = 10.6$ Гц, 4H, H_o). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 38.81 (Me), 66.48 (d, $^1J_{PC} = 86.4$ Гц, РСН), 117.39 (С-4 в Рур), 128.32 и 128.38 (d, $^3J_{PC} = 11.5$ Гц, С_m), 129.91 (d, $^3J_{PC} = 4.6$ Гц, С-5 в Рур), 129.97 и 130.57 (d, $^1J_{PC} = 95.6$ Гц, С_{ipso}), 131.64 и 132.11 (d, $^2J_{PC} = 9.0$ и 8.7 Гц, С_o), 131.92 и 132.03 (d, $^4J_{PC} = 2.8$ и 3.0 Гц, С_p), 138.47 (С-3 в Рур). ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): 31.84. ЯМР ^{15}N ($CDCl_3$): -179.3 (1-NMe), -77.5 (2-N). Вычислено для $C_{17}H_{17}N_2O_2P$: С 65.38, Н 5.49, N 8.97, Р 9.92; Найдено: С 65.69, Н 5.70, N 8.75, Р 10.05.



(Дифенилфосфорил)(1-изопропил-1H-пиразол-5-ил)метанол (132b)

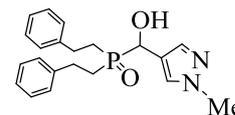
Бесцветные кристаллы (158 мг, 93%); $T_{пл}$ 84-85 °С (гексан). ИК (KBr): 3429, 3190, 3064, 2981, 2936, 2868, 1632, 1438, 1317, 1249, 1166, 1118, 1063, 1024, 935, 745, 697, 532 cm^{-1} . 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ 1.28 и 1.36 (d, $^3J_{HH} = 6.6$ Гц, 6H, Me), 4.50 (sext, 1H, СНН), 5.57 (d, $^2J_{PH} = 5.3$ Гц, 1H, СНР), 6.16 (s, 1H, Н-4 в Рур), 7.27 (d, $^3J_{HH} = 1.7$ Гц, 1H, Н-3 в Рур), 7.35 и 7.42 (td, $^3J_{HH} = 7.8$ Гц, $^4J_{HP} = 3.1$ Гц, 4H, H_m), 7.46 и 7.53 (t, $^3J_{HH} = 7.8$ Гц, 2H, H_p), 7.65 и 7.72 (dd, $^3J_{HH} = 7.8$ и 11.0 Гц, 4H, H_o). ^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$) δ 22.34 и 22.92 (Me), 55.57 (СНН), 65.70 (d, $^1J_{PC} = 85.3$ Гц, СНР), 106.64 (С-4 в Рур), 128.42 и 128.45 (d, $^3J_{PC} = 11.7$ Гц, С_m), 129.28 и 130.30 (d, $^1J_{PC} = 98.1$ и 96.5 Гц, С_{ipso}), 131.61 и 132.12 (d, $^2J_{PC} = 9.2$ Гц, С_o), 132.19 и 132.24 (d, $^4J_{PC} = 2.3$ Гц, С_p), 136.70

(d, $^2J_{PC} = 3.7$ Гц, C-5 в Pyr), 138.10 (C-3 в Pyr). ^{31}P ЯМР (162 МГц, $CDCl_3$) δ 30.05. ^{15}N ЯМР (40 МГц, $CDCl_3$) δ -157.8 (1-NMe), -84.2 (2-N). Вычислено для $C_{19}H_{21}N_2O_2P$: С 67.05, Н 6.22, N 8.23, Р 9.10; Найдено: С 66.80, Н 6.02, N 8.15, Р 9.21.



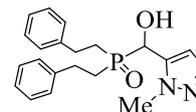
(1,3-Диметил-1Н-пиразол-4-ил)(Дифенилфосфорил)метанол (132j)

Бесцветные кристаллы (147 мг, 90%); $T_{пл}$ 149-150 °С (гексан). ИК (KBr): 3417, 3136, 3057, 2971, 2926, 1673, 1548, 1479, 1437, 1353, 1255, 1174, 1123, 1017, 951, 751, 728, 697, 552 cm^{-1} . 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ 1.83 (s, 3H, Me), 3.53 (s, 3H, MeN), 5.34 (s, 1H, CHP), 7.08 (s, 1H, H-3 в Pyr), 7.27-7.45 (m, 4H, H_m в Ph), 7.48 (s, 1H, H-5 в Pyr), 7.51-7.55 (m, 2H, H_p), 7.40-7.46 (m, 4H, H_o). ^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$) δ 11.23 (Me), 38.50 (MeN), 65.34 (d, $^1J_{PC} = 85.7$ Гц, CHP), 114.14 (C-4 в Pyr), 128.27 и 128.51 (d, $^3J_{PC} = 11.3$ Гц, CM), 130.43 и 130.71 (d, $^1J_{PC} = 95.1$ и 95.6 Гц, C_{ipso}), 131.36 и 132.09 (d, $^2J_{PC} = 9.2$ Гц, C_o), 131.60 (d, $^3J_{PC} = 2.5$ Гц, C-5 в Pyr), 131.86 и 132.00 (d, $^4J_{PC} = 2.5$ Гц, C_p), 146.94 (d, $^3J_{PC} = 7.1$ Гц C-3 в Pyr). ^{31}P ЯМР (162 МГц, $CDCl_3$) δ 32.31. ^{15}N ЯМР (40 МГц, $CDCl_3$) δ -184.5 (1-NMe), -83.1 (2-N). Вычислено для $C_{18}H_{19}N_2O_2P$: С 66.25, Н 5.87, N 8.58, Р 9.49; Найдено: С 66.09, Н 5.69, N 8.40, Р 9.37.



(Дифенилэтилфосфорил)(1-метил-1Н-пиразол-4-ил)метанол (132k)

Бесцветные кристаллы (144 мг, 78%); $T_{пл}$ 133-134 °С (гексан). ИК (KBr): 3172, 3027, 2938, 2866, 1604, 1551, 1494, 1448, 1403, 1346, 1267, 1216, 1121, 1052, 1007, 936, 857, 751, 701, 575, 491 cm^{-1} . 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ 1.91-2.12 (m, 4H, CH_2P), 2.76-2.88 (m, 4H, CH_2Ph), 3.73 (s, 3H, Me), 5.07 (d, $^2J_{PH} = 3.7$ Гц, 1H, CHP), 5.53 (br. s, 1H, OH), 7.10-7.12 (m, 4H, H_o), 7.15-7.19 (m, 2H, H_p), 7.22-7.25 (m, 4H, H_m), 7.49 (s, 1H, H-3 в Pyr), 7.51 (s, 1H, H-5 в Pyr). ^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$) δ 26.01 и 26.61 (d, $^1J_{PC} = 60.4$ и 69.0 Гц, CH_2P), 27.24 и 27.35 (d, $^2J_{PC} = 2.7$ Гц, CH_2Ph), 38.83 (NMe), 66.62 (d, $^1J_{PC} = 81.5$ Гц, CHP), 117.91 (C-4 в Pyr), 126.32 (C_p), 127.93 (C_o), 128.51 (CM), 129.09 (d, $^3J_{PC} = 2.7$ Гц, C-5 в Pyr), 137.56 (d, $^3J_{PC} = 2.7$ Гц, C-3 в Pyr), 140.77 и 140.82 (d, $^3J_{PC} = 13.0$ Гц, C_{ipso}). ^{31}P ЯМР (162 МГц, $CDCl_3$) δ 51.32. ^{15}N ЯМР (40 МГц, $CDCl_3$) δ -178.5 (1-NMe), -78.6 (2-N). Вычислено для $C_{21}H_{25}N_2O_2P$: С 68.46, Н 6.84, N 7.60, Р 8.41; Найдено: С 68.28, Н 6.77, N 7.49, Р 8.37.

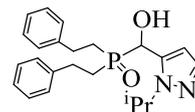


(Дифенилэтилфосфорил)(1-метил-1Н-пиразол-5-ил)метанол (132c)

Бесцветные кристаллы (171 мг, 93%); $T_{пл}$ 140-141 °С (гексан). ИК (KBr): 3142, 3111, 3030, 2947, 2858, 2799, 1603, 1493, 1451, 1401, 1279, 1212, 1153, 1136, 1065, 1006, 937, 752, 702, 575, 492 cm^{-1} . 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ 1.99-2.10 и 2.18-2.29 (m, 4H, CH_2P), 2.66-2.77 и 2.85-2.92 (m, 4H, CH_2Ph), 3.81 (s, 3H, Me), 4.98 (d, $^2J_{PH} = 8.0$ Гц, 1H, CHP), 6.35 (br. t, $^3J_{HH} = ^4J_{PH} = 1.7$ Гц, 1H, H-4 в

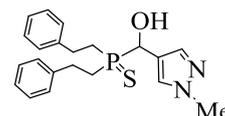
Pyр), 7.10 и 7.15 (br. d, $^3J_{PH} = 7.8$ Гц, 4H, H_o), 7.20-7.22 (m, 2H, H_p), 7.25-7.29 (m, 4H, H_m), 7.34 (br. d, $^3J_{HH} = 1.7$ Гц, 1H, H-3 в Pyр). ^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$) δ 26.16 и 27.53 (d, $^1J_{PC} = 61.4$ и 53.3 Гц, CH_2P), 27.18 и 27.22 (d, $^2J_{PC} = 2.8$ и 2.5 Гц, CH_2Ph), 37.46 (NMe), 66.64 (d, $^1J_{PC} = 81.4$ Гц, CHP), 105.68 (d, $^3J_{PC} = 1.8$ Гц, C-4 в Pyр), 126.42 и 126.52 (C_p), 127.94 и 128.03 (C_o), 128.60 и 128.64 (Cм), 138.19 (C-3 в Pyр), 138.97 (C-5 в Pyр), 140.66 и 130.57 (d, $^3J_{PC} = 12.0$ и 12.9 Гц, C_{ipso}). ^{31}P ЯМР (162 МГц, $CDCl_3$) δ 51.92. ^{15}N ЯМР (40 МГц, $CDCl_3$) δ -181.3 (1-NMe), -74.1 (2-N). Вычислено для $C_{21}H_{25}N_2O_2P$: С 68.46, Н 6.84, N 7.60, Р 8.41; Найдено: С 68.32, Н 6.77, N 7.53, Р 8.38.

(Дифенилэтилфосфорил)(1-изопропил-1H-пиразол-5-ил)метанол (132d)

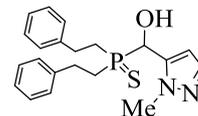


Бесцветные кристаллы (182 мг, 92%); $T_{пл}$ 159-160 °С (гексан). ИК (KBr): 3426, 3068, 3036, 2991, 1604, 1495, 1454, 1408, 1324, 1251, 1209, 1144, 1059, 1022, 936, 836, 790, 753, 702, 557 cm^{-1} . ЯМР 1H ($CDCl_3$): 1.38 и 1.49 (d, $^3J_{PH} = 6.6$ Гц, 6H, Me), 1.96-2.14 (m, 4H, PCH_2), 2.65-2.84 (m, 4H, $PhCH_2$), 4.61 (sept, 1H, NCH), 4.92 (d, $^2J_{PH} = 6.4$ Гц, 1H, CHP), 6.36 (br. t, $^3J_{HH} = ^4J_{PH} = 1.5$ Гц, 1H, H-4 в Pyр), 7.05-7.08 (m, 4H, H_o), 7.13-7.16 (m, 2H, H_p), 7.20-7.23 (m, 2H, H_m), 7.40 (d, $^3J_{HH} = 1.5$ Гц, 1H, H-3 в Pyр). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 22.6 и 23.05 (Me), 26.81 и 27.82 (d, $^1J_{PC} = 61.2$ и 60.2 Гц, CH_2P), 27.38 и 27.42 (d, $^2J_{PC} = 3.6$ и 3.4 Гц, CH_2Ph), 50.92 (NCH), 64.57 (d, $^1J_{PC} = 79.2$ Гц, CHP), 105.24 (d, $^3J_{PC} = 2.7$ Гц, C-4 в Pyр), 126.47 и 126.56 (C_p), 128.02 и 128.07 (C_o), 128.64 и 128.68 (Cм), 137.45 (C-5 в Pyр), 138.55 (C-3 в Pyр), 140.60 и 140.72 (d, $^3J_{PC} = 12.2$ и 12.8 Гц, C_{ipso}). ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): 49.53. ЯМР ^{15}N ($CDCl_3$): -158.1 (1-NMe), -81.7 (2-N). Вычислено для $C_{23}H_{29}N_2O_2P$: С 69.68, Н 7.37, N 7.07, Р 7.81; Найдено: С 69.64, Н 7.20, N 6.95, Р 7.58.

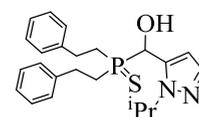
(Дифенилэтилфосфотиоил)(1-метил-1H-пиразол-4-ил)метанол (132l)



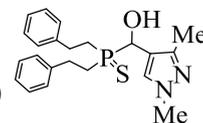
Бесцветные кристаллы (173 мг, 90%); $T_{пл}$ 60-61 °С (гексан). ИК (пленка): 3291, 2922, 2853, 1680, 1600, 1550, 1453, 1399, 1343, 1263, 1206, 1133, 1053, 1004, 950, 859, 772, 620, 554, 494 cm^{-1} . ЯМР 1H ($CDCl_3$): 1.95-2.20 (m, 4H, CH_2P), 2.82-2.97 (m, 4H, CH_2Ph), 3.89 (s, 3H, Me), 4.88 (s, 1H, CHP), 7.11-7.13 (m, 4H, H_o), 7.22-7.23 (m, 2H, H_p), 7.29-7.30 (m, 4H, H_m), 7.49 (s, 1H, H-3 в Pyр), 7.53 (s, 1H, H-5 в Pyр). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$) δ 28.20 и 28.35 (d, $^2J_{PC} = 2.9$ и 3.1 Гц, CH_2Ph), 28.97 и 29.29 (d, $^1J_{PC} = 45.1$ и 45.5 Гц, CH_2P), 39.03 (Me), 66.33 (d, $^1J_{PC} = 59.5$ Гц, CHP), 117.09 (C-4 в Pyр), 126.44 и 126.49 (C_p в Ph), 128.10 и 128.19 (C_o), 128.58 и 128.61 (Cм), 128.84 (d, $^3J_{PC} = 4.0$ Гц, C-5 в Pyр), 138.55 (d, $^3J_{PC} = 4.0$ Гц, C-3 в Pyр), 140.47 (d, $^3J_{PC} = 13.6$ Гц, C_{ipso}). ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): 57.73. ЯМР ^{15}N ($CDCl_3$): -178.2 (1-NMe), -76.7 (2-N). Вычислено для $C_{21}H_{25}N_2OPS$: С 65.60, Н 6.55, N 7.29, Р 8.06, S 8.34; Найдено: С 65.45, Н 6.40, N 7.13, Р 7.98, S 8.29.

(Дифенилэтилфосфоротиоил)(1-метил-1Н-пиразол-5-ил)метанол (132e)

Бесцветные кристаллы (177 мг, 92%); $T_{пл}$ 121-122°C (гексан). ИК (KBr): 3119, 3029, 2933, 2865, 1601, 1492, 1440, 1399, 1314, 1278, 1200, 1124, 1050, 1004, 944, 748, 701, 616, 561, 500 cm^{-1} . ЯМР 1H ($CDCl_3$): 1.03-2.10 и 2.17-2.27 (m, 4H, CH_2P), 2.81-2.97 (m, 4H, CH_2Ph), 3.93 (s, 3H, Me), 4.93 (d, $^2J_{PH} = 3.7$ Гц, 1H, CHP), 6.43 (br. t, $^3J_{HH} = ^4J_{PH} = 1.8$ Гц, 1H, H-4), 7.14-7.20 (m, 4H, H_o), 7.22-7.26 (m, 2H, H_p), 7.27-7.31 (m, 4H, H_m), 7.46 (d, $^3J_{HH} = 1.8$ Гц, 1H, H-3 в Pyr). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 28.21 и 28.27 (d, $^2J_{PC} = 2.3$ Гц, CH_2Ph), 28.85 и 20.08 (d, $^1J_{PC} = 45.0$ и 45.5 Гц, CH_2P), 38.06 (Me), 65.92 (d, $^1J_{PC} = 57.5$ Гц, CHP), 105.97 (d, $^3J_{PC} = 3.2$ Гц, C-4 в Pyr), 126.62 и 126.67 (C_p), 128.22 и 128.33 (C_o), 128.73 (C_m), 138.38 (C-5 в Pyr), 138.47 (d, $^4J_{PC} = 1.2$ Гц, C-3 в Pyr), 140.30 и 140.40 (d, $^3J_{PC} = 13.3$ и 13.6 Гц, C_{ipso}). ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): 57.47. ЯМР ^{15}N ($CDCl_3$): -178.2 (1-NMe), -76.2 (2-N). Вычислено для $C_{21}H_{25}N_2OPS$: C 65.60, H 6.55, N 7.29, P 8.06, S 8.34; Найдено: C 65.49, H 6.40, N 7.13, P 7.98, S 8.14.

(Дифенилэтилфосфоротиоил)(1-изопропил-1Н-пиразол-5-ил)метанол (132f)

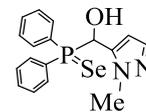
Светло-желтое масло (180 мг, 87%); ИК (пленка): 3062, 3028, 2979, 2928, 2863, 1602, 1494, 1451, 1411, 1323, 1249, 1209, 1134, 1065, 1021, 912, 750, 702, 610, 554, 495 cm^{-1} . ЯМР 1H ($CDCl_3$): 1.31 и 1.50 (d, $^3J_{HH} = 6.6$ Гц, 6H, Me), 1.97-2.08 и 2.14-2.30 (m, 4H, CH_2P), 2.81-3.00 (m, 4H, CH_2Ph), 4.70 (sept, $^2J_{PH} = 6.6$ Гц, 1H, CHN), 4.96 (d, $^2J_{PH} = 4.7$ Гц, 1H, CHP), 5.47 (br. s 1H, OH), 6.36 (br. t, $^3J_{HH} = ^4J_{PH} = 1.8$ Гц, 1H, H-4 в Pyr), 7.10-7.19 (m, 6H, $H_{o,p}$), 7.21-7.25 (m, 4H, H_m), 7.46 (d, $^3J_{HH} = 1.8$ Гц, 1H, H-3 в Pyr). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 22.30 и 23.05 (Me), 28.14 и 28.27 (d, $^2J_{PC} = 2.8$ и 3.0 Гц, CH_2Ph), 29.35 и 29.85 (d, $^1J_{PC} = 45.9$ и 45.7 Гц, CH_2P), 51.37 (CHN), 65.55 (d, $^1J_{PC} = 59.9$ Гц, CHP), 105.46 (d, $^3J_{PC} = 2.7$ Гц, C-4 в Pyr), 126.56 и 126.61 (C_p), 128.19 и 128.30 (C_o), 128.65 и 128.67 (C_m), 137.56 (C-5 в Pyr), 138.44 (d, $^4J_{PC} = 1.7$ Гц, C-3 в Pyr), 140.25 и 140.38 (d, $^3J_{PC} = 11.3$ и 10.3 Гц, C_{ipso}). ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): δ 56.38. ЯМР ^{15}N ($CDCl_3$): -157.9 (1-NMe), -89.3 (2-N). Вычислено для $C_{23}H_{29}N_2OPS$: C 66.97, H 7.09, N 6.79, P 7.51, S 7.77; Найдено: C 66.75, H 7.01, N 6.59, P 7.48, S 7.60.

(1,3-Диметил-1Н-пиразол-4-ил)(Дифенилэтилфосфоротиоил)метанол (132m)

Светло-желтое масло (169 мг, 85%); ИК (пленка): 3062, 3027, 2926, 2857, 1673, 1602, 1548, 1490, 1448, 1410, 1363, 1271, 1211, 1166, 1024, 948, 833, 751, 702, 616, 557, 494 cm^{-1} . ЯМР 1H ($CDCl_3$): 1.64-1.74 и 1.92-2.01 (m, 4H, CH_2P), 2.00 (s, 3H, Me), 2.45-2.54 и 2.67-2.79 (m, 4H, CH_2Ph), 3.56 (s, 3H, MeN), 4.58 (s, 1H, CHP), 6.80-6.82 (m, 2H, H_o), 6.93-6.96 (m, 4H, $H_{o,p}$), 7.00-7.07 (m, 4H, H_m), 7.39 (s, 1H, H-5 в Pyr). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 12.18 (Me), 28.71 и 28.80 (d, $^2J_{PC} = 2.7$ Гц, CH_2Ph), 30.54 и 31.76 (d, $^1J_{PC} = 44.2$ и 50.5 Гц, CH_2P), 38.95 (NMe), 66.67 (d, $^1J_{PC} = 58.3$ Гц, CHP), 114.76

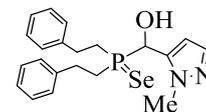
(C-4 в Pyr), 126.57 и 126.66 (C_p), 128.18 и 128.28 (C_o), 128.68 и 128.72 (Cм), 129.78 (d, $^3J_{PC} = 2.5$ Гц, C-5 в Pyr), 140.39 и 140.35 (d, $^3J_{PC} = 13.6$ Гц, C_{ipso}), 146.39 (d, $^3J_{PC} = 6.1$ Гц, C-3 в Pyr). ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): 57.67. ЯМР ^{15}N ($CDCl_3$): -182.9 (1-NMe), -79.0 (2-N). Вычислено для $C_{22}H_{27}N_2OPS$: C 66.31, H 6.83, N 7.03, P 7.77, S 8.05; Найдено: C 66.19, H 6.71, N 6.91, P 7.58, S 7.94.

(Дифенилфосфороселеноил)(1-метил-1H-пиразол-5-ил)метанол (132g)



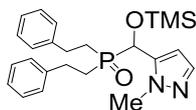
Светло-желтое масло (151 мг, 80%); ИК (пленка): 3058, 2969, 2853, 1691, 1586, 1481, 1435, 1396, 1215, 1101, 1037, 934, 762, 897, 568, 512 cm^{-1} . ЯМР 1H ($CDCl_3$): 3.34 (s, 3H, Me), 4.64. (br. s, 1H, OH), 5.57 (d, $^2J_{PH} = 2.3$ Гц, 1H, СНР), 6.11 (t, $^3J_{HH} = ^4J_{PH} = 1.8$ Гц, 1H, H-4 в Pyr), 7.27 (d, $^3J_{HH} = 1.8$ Гц, 1H, H-3 в Pyr), 7.35-7.38 (m, 4H, H_m), 7.48-7.53 (m, 2H, H_p), 7.55-7.58 и 7.82-7.87 (m, 4H, H_o). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 36.98 (Me), 66.39 (d, $^1J_{PC} = 53.9$ Гц, СНР), 106.83 (d, $^3J_{PC} = 3.4$ Гц, C-4 в Pyr), 128.55 и 128.74 (d, $^3J_{PC} = 11.9$ Гц, Cм), 131.08 и 131.17 (d, $^1J_{PC} = 101.7$ и 96.4 Гц, C_{ipso}), 132.65 и 132.82 (d, $^2J_{PC} = 9.9$ Гц, C_o), 132.40 и 132.42 (C_p), 137.40 (d, $^2J_{PC} = 3.1$ Гц, C-5 в Pyr), 137.75 (d, $^4J_{PC} = 1.9$ Гц, C-3 в Pyr). ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): 45.06 (s + d satелЛитес: $^1J_{PSe} = 727$ Гц). ЯМР ^{15}N ($CDCl_3$): -181.7 (1-NMe), -78.2 (2-N). ЯМР ^{77}Se ($CDCl_3$): -371.88 (d, $^1J_{PSe} = 727$ Гц). Вычислено для $C_{17}H_{17}N_2OPSe$: C 54.41, H 4.57, N 7.47, P 8.25, Se 21.04; Найдено: C 54.29, H 4.37, N 7.25, P 8.09, Se 20.89.

(Дифенилэтилфосфороселеноил)(1-метил-1H-пиразол-5-ил)метанол (132h)



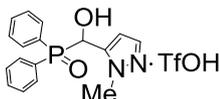
Бесцветные кристаллы (193 мг, 89%); $T_{пл}$ 135-136 $^{\circ}C$ (гексан). ИК (KBr): 3117, 3029, 2933, 2864, 1603, 1493, 1450, 1399, 1315, 1200, 1125, 1049, 1005, 944, 747, 702, 572, 496, 472 cm^{-1} . ЯМР 1H ($CDCl_3$): 2.05-2.07 и 2.25-2.36 (m, 4H, CH_2P), 2.76-2.95 (m, 4H, CH_2Ph), 3.89 (s, 3H, Me), 4.95 (s, $^2J_{PH} = 2.5$ Гц, 1H, СНР), 6.44 (br. t, $^3J_{HH} = ^4J_{PH} = 1.7$ Гц, 1H, H-4 в Pyr), 7.10-7.12 (m, 2H, H_o), 7.16-7.31 (m, 8H, $H_{o,m,p}$), 7.41 (d, $^4J_{PH} = 1.7$ Гц, 1H, H-4 в Pyr). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$): 29.17 и 29.20 (d, $^2J_{PC} = 3.1$ Гц, CH_2Ph), 29.31 и 29.68 (d, $^1J_{PC} = 34.8$ и 35.2 Гц, CH_2P), 38.20 (Me), 64.60 (d, $^1J_{PC} = 50.1$ Гц, СНР), 106.14 (C-4 в Pyr), 126.75 (C_p), 128.27 и 128.30 (C_o), 128.75 и 128.79 (Cм), 137.59 (C-3 в Pyr), 138.64 (C-5 в Pyr), 139.96 и 140.02 (d, $^3J_{PC} = 13.8$ Гц, C_{ipso}). ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): 52.46 (s + d satелЛитес: $^1J_{PSe} = 709$ Гц). ЯМР ^{15}N ($CDCl_3$): -181.3 (1-N), -71.2 (2-N). ЯМР ^{77}Se ($CDCl_3$): -443.4 (d, $^1J_{PSe} = 709$ Гц). Вычислено для $C_{21}H_{25}N_2OPSe$: C 58.47, H 5.84, N 6.49, P 7.18, Se 18.30; Найдено: C 58.38, H 5.79, N 6.32, P 7.00, Se 18.15.

5.6.1.3.1.3. Силилирование гидроксигруппы пиразола **132с**: Синтез 5-([Бис(2-фенилэтил)фосфорил](триметилсилилокси)метил)-1-метил-1Н-пиразола



Пиразол **132с** (60 мг, 0.2 ммоль) нагревали с ГМДС (1 мл) до кипения в течение 2 ч. Ихбыток ГМДС удаляли в вакууме (1 Торр) при 50 °С и получали **133а** (79 мг, 95%) как светло-бежевое масло; ИК (пленка): 3141, 3064, 3029, 2948, 2926, 2856, 1673, 1601, 1492, 1451, 1401, 1323, 1256, 1206, 1160, 1077, 1005, 936, 855, 789, 702, 574 cm^{-1} . ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 1.08 (s, 9H, SiMe_3), 1.97-2.17 (m, 4H, CH_2P), 2.63-3.04 (m, 4H, CH_2Ph), 4.01 (s, 3H, NMe), 5.07 (d, $^2J_{\text{PH}} = 8.2$ Гц, 1H, CHP), 6.22 (br. t, $^3J_{\text{NH}} = ^4J_{\text{PH}} = 1.7$ Гц, 1H, H-4 в Pyr), 7.12 - 7.34 (m, 10H, Ph), 7.44 (d, $^3J_{\text{NH}} = 1.7$ Гц, 1H, H-3 в Pyr). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 0.04 ($\text{Si}(\text{Me})_3$), 25.92 и 27.56 (d, $^1J_{\text{PC}} = 61.6$ и 60.8 Гц, CH_2P), 27.29 и 27.31 (d, $^2J_{\text{PC}} = 1.9$ Гц, CH_2Ph), 37.98 (NMe), 66.62 (d, $^1J_{\text{PC}} = 82.5$ Гц, CHP), 105.97 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.4$ Гц, C-4 в Pyr), 126.33 и 126.52 (C_p), 127.98 и 128.13 (C_o), 128.57 и 128.69 (C_m), 138.22 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.5$ Гц, C-3 в Pyr), 138.35 (C-5 в Pyr), 140.75 и 141.02 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.2$ и 13.8 Гц, C_{ipso}). ^{31}P ЯМР (162 МГц, CDCl_3) δ 49.48. ^{15}N ЯМР (40 МГц, CDCl_3) δ -180.9 (1-N), -70.7 (2-N). ^{29}Si ЯМР (79 МГц, CDCl_3) δ 25.04 ($^3J_{\text{PSi}} = 10.7$ Гц). Вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_2\text{PSi}$: C 65.43, H 7.55, N 6.36, P 7.03; Найдено: C 65.40, H 7.54, N 6.29, P 6.93.

5.6.1.3.1.4. (Дифенилфосфорил)гидроксиметил(1-метил-1Н-пиразол-5-иум)трифлат (5)



Трифторуксусная кислота (32 мг, 0.2 ммоль) добавлялась к раствору пиразола **132а** (67 мг, 0.2 ммоль) в ТГФ (1 мл) и перемешивалась в течение 30 мин. Растворитель удалялся в вакууме (1 Торр), давая **133б** (98 мг, 99%) как светло-бежевый очень гигроскопичный воск. ЯМР ^1H ($\text{DMSO-}d_6$): 1.20 и 1.30 (d, $^3J_{\text{NH}} = 6.3$ Гц, 6H, Me), 4.83 (sext, 1H, CHN), 5.86 (d, $^2J_{\text{PH}} = 5.6$ Гц, 1H, CHP), 5.99 (s, 1H, H-4 в Pyr), 7.28 (s, 1H, H-3 в Pyr), 7.45-7.91 (m, 10H, Ph). ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO-}d_6$): 22.71 и 23.12 (Me), 51.20 (CHN), 64.60 (d, $^1J_{\text{PC}} = 89.4$ Гц, CHOH), 106.94 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.9$ Гц, C-4 в Pyr), 121.08 (q, $^1J_{\text{FC}} = 321.8$ Гц, CF_3), 128.91 и 129.05 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11.4$ Гц, C_m), 130.39 и 131.36 (d, $^1J_{\text{PC}} = 96.9$ и 97.0 Гц, C_{ipso}), 131.52 и 132.29 (d, $^2J_{\text{PC}} = 8.9$ и 9.0 Гц, C_o), 132.59 и 132.68 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.8$ и 2.1 Гц, C_p), 137.33 (C-3 в Pyr), 139.49 (C-5 в Pyr). ЯМР ^{31}P ($\text{DMSO-}d_6$): 28.79. ЯМР ^{15}N ($\text{DMSO-}d_6$): -158.1 (1-NMe), -103.1 (2-N $^+$). ЯМР ^{19}F (376 Гц, $\text{DMSO-}d_6$): -77.57. Вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_5\text{PS}$: C 46.76, H 3.92, N 6.06; Найдено: C 46.56, H 3.77, N 6.25.

5.6.2. Реакции замещения с участием фосфина (PH_3) и органилгалогенидов

5.6.2.1. Получение три(1-нафтил)фосфина из 1-галогеннафталинов и фосфина в системе $t\text{-BuOK/DMSO}$

А. К смеси $t\text{-BuOK}$ (8.19 г, 73 ммоль), ДМСО (70 мл), нагретой до 70°C (не выше!) и насыщенной фосфином (PH_3), добавляли по каплям раствор 1-хлорнафталина (7.82 г, 48.1 ммоль) в ДМСО (10 мл) в течение 30 мин при перемешивании и непрерывном пропускании фосфина. Реакционная смесь при этом приобрела темно-фиолетовый цвет. Пропускание PH_3 продолжали еще 2.5–3 ч при тех же условиях до исчезновения цвета. Для удаления растворенного PH_3 реакционную смесь затем продували аргоном или азотом и к ней дополнительно добавляли ~ третью часть 1-хлорнафталина (1.01 г, 6.2 ммоль) и $t\text{-BuOK}$ (1.04 г, 9.3 ммоль). Смесь вновь приобретала темно-синий цвет, и ее дополнительно перемешивали в течение 2 ч при 70°C , затем охлаждали до температуры окружающей среды и осторожно выливали в воду (200 мл). Полученный воскообразный продукт отделяли и интенсивно промывали дистиллированной водой (5×100 мл). Полученный белый порошок последовательно растирали с EtOH (5×20 мл) при комнатной температуре, получая 3.23 г сырого фосфина **34f**. Спектр ЯМР ^{31}P последнего показал три сигнала при -12.3 , -21.83 и -32.22 м.д. в соотношении $\sim 1 : 6 : 22$, которые можно отнести к 1,2,2-тринафтилфосфину, 1,1,2-тринафтилфосфину и 1,1,1-тринафтилфосфину, соответственно. Такая смесь, вероятно, получается из-за использования 1-хлорнафталина чистотой 85% (Alfa Aesar), где 15% - это 2-хлорнафталин, отделить который обычными способами практически невозможно. Для выделения только одного изомера, полученный порошок кипятили с обратным холодильником в MeCN (15 мл), промывали MeOH (15 мл) и сушили в вакууме, получая чистый 1,1,1-тринафтилфосфин (**34f**). Выход: 2.36 г (32%). Экстракты спирта и MeCN содержат преимущественно примесные изомеры Np_3P .

Б. Раствор $t\text{-BuONa}$ (5.60 г, 58.3 ммоль), ДМСО (70 мл) продували аргоном и насыщали PH_3 . К этой суспензии по каплям добавляли раствор 1-бромнафталина (8.00 г, 38.6 ммоль, чистота 98%) в ДМСО (10 мл) в течение 2.5 ч при 60°C при перемешивании и непрерывном барботировании хорошего потока фосфино-водородной смеси. Через 3 часа подачу фосфина прекращали, смесь продували аргоном для удаления растворенного PH_3 , затем добавляли новую порцию $t\text{-BuONa}$ (1.40 г, 14.5 ммоль) и раствор 1-бромнафталина (2.01 г, 9.7 ммоль) в ДМСО (5 мл). Реакционную смесь нагревали (70°C) и перемешивали в течение 2 часов, затем добавляли MBr ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) до насыщения и смеси давали остыть в течение ночи до комнатной температуры. Осадок Np_3P с MBr отфильтровывали, многократно промывали водой для

удаления ДМСО и МВг и сушили в вакууме, получая 2.26 г (34%) три(1-нафтил)фосфина (**34f**), $T_{пл}$ 265°C.

5.6.2.2. Синтез ди(1-нафтил)фосфина фосфинированием 1-бромнафталина фосфином в системе ${}^t\text{BuOK/DMSO}$

К раствору ${}^t\text{BuOK}$ (8.14 г, 72.5 ммоль) в безводном и дегазированном ДМСО (73 мл), продутом аргоном и насыщенным сухим фосфином по каплям добавляли 1-бромнафталин (10.01 г, 48.3 ммоль) в безводном ДМСО (7 мл) при 70°C в течение 1 ч при перемешивании и непрерывном барботировании фосфина. Реакционную смесь нагревали (70°C) в течение 0.5 ч в токе фосфина, затем подачу фосфина прекращали, но смесь непрерывно перемешивали еще в течение 1.5 ч (70°C). В спектре ЯМР ${}^{31}\text{P}$ реакционной смеси наблюдались следующие сигналы: -62.03 (д, ${}^1J_{\text{PH}} = 227$ Гц) для 1- Np_2PH , -33.37 (с) для 1- Np_3P и -2.49 (т, ${}^1J_{\text{PH}} = 463$ Гц) для 1- $\text{NpP}(\text{O})\text{H}_2$ в соотношении 5 : 1.5 : 0.1. Также были получены следовые количества 1,2- Np_2PH (-49.78 м.д.) и 1,1,2- Np_3P (-22.70 м.д.). Затем смесь продували аргоном, охлаждали и разбавляли холодной водой (80 мл), получая белый осадок (1.15 г). Осадок отфильтровывали, промывали водой (5 × 30 мл) и Et_2O (3 × 25 мл), сушили на воздухе, получая 1- Np_3P (0.68 г). Фильтрат последовательно экстрагировали Et_2O (50 мл) и CH_2Cl_2 (2 × 50 мл).

(а) Эфирный экстракт промывали холодной водой (3 × 20 мл), сушили над K_2CO_3 , растворитель удаляли при пониженном давлении с получением белого воскоподобного сырого продукта (4.61 г), который нагревали при 1 мм рт. ст. (100-150°C, песчаная баня) для сублимации нафталина (1.37 г) и перегонки непрореагировавшего 1- BrNp (1.39 г, конверсия 86%).

Остаток растворяли в EtOH (22 мл), белый осадок отфильтровывали, промывали EtOH (10 × 5 мл) и сушили в вакууме с получением кремообразного твердого вещества (0.62 г, 1- Np_3P). Вторичный фосфиноксид 1- $\text{Np}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ (2.30 г) выделяли из спиртового экстракта после удаления растворителя и сушки в вакууме.

(б) CH_2Cl_2 экстракт промывали 10% водным раствором KCl , оранжевый осадок отфильтровывали, сушили над K_2CO_3 и растворитель удаляли с получением белого воскоподобного продукта (1.21 г). Последний нагревали при 1 мм рт. ст. (100-150°C, песчаная баня) для сублимации нафталина (0.17 г), остаток промывали EtOH (3 × 20 мл), белый осадок 1- Np_3P (0.08 г) отфильтровывали, EtOH удаляли, получили 1- $\text{Np}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ (0.54 г). Общий выход 1- $\text{Np}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ 2.95 г (45%). Общий выход 1- Np_3P 1.38 г (11%). Выход нафталина 1.54 г (25%).

Ди(1-нафтил)фосфин, Np_2PH (**40a**), Соединение идентифицировали с помощью ${}^1\text{H}$ ЯМР, ${}^{31}\text{P}$ ЯМР, и полученные результаты соответствовали литературным данным.^[1654]

ЯМР ^1H (CDCl_3): 8.24 (м, 2H, H^8), 7.92-7.79 (м, 6H, H^{3-5}), 7.50 (д, 1H, $J_{\text{PH}} = 227$ Гц, PH), 7.48-7.44 (м, 4H, $\text{H}^{6,7}$), 7.30 (дд, 2H, $J = 7.5$ Гц, H^2). ЯМР ^{31}P (CDCl_3): -61.76 м.д. ($J_{\text{PH}} = 227$ Гц). Вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{P}$: С, 83.90; Н, 5.28. Найдено: С, 83.41; Н, 5.26.

Ди(1-нафтил)фосфиноксид, $1\text{-Np}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ (**40b**), белый порошок, $T_{\text{пл}} 168^\circ\text{C}$. ИК (пленка): 449, 664, 674, 757, 773, 944, 993, 1164, 1179, 1215, 1376, 1459, 1506, 1570, 1590, 1620, 2316, 2851, 2923, 2957, 3056 cm^{-1} . ЯМР ^1H (CDCl_3): 8.90 (д, $J = 481$ Гц, 1H, PH); 8.35 (м, 2H, H^8), 8.05 (д, $J = 8.3$ Гц, 2H, H^4), 7.97 (д, $J = 7.2$ Гц, 2H, H^2), 7.92 (м, 4H, $\text{H}^{3,5}$), 7.52 (м, 4H, $\text{H}^{6,7}$). ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 133.95 (д, $J = 11.5$ Гц, C^9), 133.58 (C^7), 133.48 (д, $J = 9.7$ Гц, C^{10}), 132.74 (д, $J = 11.5$ Гц, C^8), 129.09 (д, $J = 98.0$ Гц, C^1), 129.07 (C^4), 127.72 (C^5), 126.66 (C^6), 125.02 (д, $J = 14.5$ Гц, C^3), 124.91 (д, $J = 20.6$ Гц, C^2). ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 18.85 (d, $J 481$ Hz, PH). Вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{OP}$: С, 79.46; Н, 5.00. Найдено: С, 78.98; Н, 4.93. Хорошо растворим в EtOH, CHCl_3 , CH_2Cl_2 , ацетоне.

Ди(1-нафтил)фосфиновая кислота, $1\text{-Np}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$

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

Белый порошок, $T_{\text{пл}} 198^\circ\text{C}$. ЯМР ^1H (CDCl_3): 9.58 (уш, 1H, OH), 8.48 (д, $J = 8.5$ Гц, 2H, H^8), 8.16 (дд, $J = 16.3$ и 7.2 Гц, 2H, H^2), 7.92 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H, H^4), 7.79 (д, $J = 8.1$ Гц, 2H, H^5), 7.45-7.37 (м, 4H), 7.40-7.36 (м, 4H, $\text{H}^{6,7}$), 7.29 (т, $J = 7.7$ Гц, 2H, H^3). ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 133.52 (д, $J = 11$ Гц, C^9), 133.41 (д, $J = 11$ Гц, C^8), 133.29 (д, $J = 2$ Гц, C^7), 132.66 (д, $J = 11$ Гц, C^{10}), 128.94 (д, $J = 137$ Гц, C^1), 128.66 (C^4), 127.14 (C^5), 126.60 (д, $J = 5$ Гц, C^3), 126.10 (C^6), 124.49 (д, $J = 15$ Гц, C^2). ЯМР ^{31}P (CDCl_3): 37.3 с. ИК (KBr): 3055, 3008, 2955, 2922, 2854, 2632, 2289, 1955, 1646, 1619, 1591, 1568, 1505, 1456, 1432, 1382, 1334, 1212, 1178, 1152, 1025, 995, 951, 833, 800, 773, 753, 680, 566, 526, 479 cm^{-1} . МС m/z вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{P}$: МС (M^+ 315). Очень плохо растворима в EtOH. Хорошо растворима в CHCl_3 , CH_2Cl_2 .

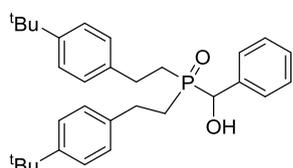
5.7. Реакции ФОС, полученных на основе элементарного фосфора или фосфина (PH₃)

5.7.1. Реакции циклизации

5.7.1.1. Синтез исходных

Гидроксифосфиноксид **134a** получали согласно опубликованной методике,^[1225] гидроксифосфиноксиды **134b,c** были синтезированы здесь в первый раз следующим образом: раствор вторичного фосфиноксида **50**, **61** (1,0 ммоль) и альдегида (1,0 ммоль) в бензоле (6 мл) нагревали при 60°C в течение 3 ч, растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток промывали этиловым эфиром (3 × 1 мл) и сушили в вакууме, давая гидроксифосфиноксиды **134b,c** с 78 и 74% выходами, соответственно.

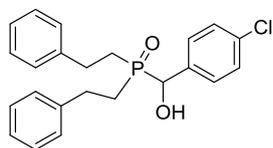
(Бис[2-(4-(*трет*-бутил)фенил)этил]фосфорил)(фенил)метанол (134b): бесцветное



кристаллическое твердое вещество, $T_{пл}$ 163°C (Et₂O), Выход 372 мг (78%). ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.25 (s, 18H, Me), 1.86-1.91 и 2.10-2.17 (m, 4H, CH₂P), 2.56-2.88 (m, 4H, CH₂C₆H₄), 5.13 (d, 1H, ²J_{PH} = 8.1 Гц, CHP), 7.02, 7.25 и 7.43 (m, 13H, Ph и C₆H₄). ЯМР ¹³C (CDCl₃): 26.54 и 26.98 (d, CH₂P,

¹J_{PC} = 59.0 и 59.6 Гц), 26.86 (CH₂C₆H₄), 31.39 Me₃C, 34.37 Me₃C, 71.94 (d, CHP, ¹J_{PC} = 76.0 Гц), 129.45 C_{c,c'} в C₆H₄, 126.58 (d, C_o в Ph, ³J_{PC} = 3.8 Гц), 127.75 и 127.85 C_{b,b'} в C₆H₄, 127.97 (d, C_p в Ph, ⁵J_{PC} = 2.6 Гц), 128.55 (d, C_m в Ph, ⁴J_{PC} = 2.0 Гц), 137.32 (C_i в Ph), 138.04 и 138.19 (d, C_a в C₆H₄, ³J_{PC} = 13.3 и 13.5 Гц), 149.12 и 149.15 C_d в C₆H₄. ЯМР ³¹P (CDCl₃): 50.01 м.д. ИК (KBr): 3427, 3089, 2963, 2868, 1600, 1517, 1493, 1448, 1414, 1365, 1269, 1207, 1145, 1122, 1104, 1081, 1050, 1028, 931, 839, 813, 783, 743, 697, 565, 521, 496 см⁻¹. Найдено (%): С, 78.08; Н, 8.65; Р, 6.21. Calc. for C₃₁H₄₁O₂P (%): С, 78.12; Н, 8.67; Р, 6.50.

[Bis(2-phenylethyl)phosphoryl](4-chlorophenyl)метанол (134c): бесцветное кристаллическое



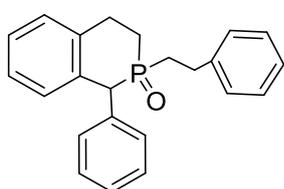
твердое вещество, $T_{пл}$ 165°C (гексан), Выход 297 мг (74%). ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.91 и 2.10 (m, 4H, CH₂P), 2.69-2.87 (m, 4H, CH₂Ph), 5.05 (уш.с., 1H, PCH), 5.18 (уш.с., 1H, OH), 7.05-7.35 (m, 14H, Ph и C₆H₄). ЯМР ¹³C (CDCl₃): 26.76 и 26.99 (d, CH₂P, ¹J_{PC} = 60.0 и 60.2 Гц), 27.46 CH₂Ph, 71.69

(d, PCH, ¹J_{PC} = 75.5 Гц), 126.58 (C_p в Ph), 127.83; 127.87 C_{b,b'} в C₆H₄; 128.08 и 128.14 (C_o в Ph), 128.86 (C_m в Ph), 128.90 C_{c,c'} в C₆H₄; 134.16 C₁, 135.64 C₄, 140.97(d, C_a в Ph, ³J_{PC} = 11.3 Гц) C_d. ЯМР ³¹P (CDCl₃): 49.17 м.д. ИК (KBr): 3398, 3176, 3030, 2935, 2868, 1600, 1492, 1450, 1412, 1319, 1261, 1216, 1131, 1053, 1013, 937, 833, 749, 751, 701, 572, 528, 494, 425 см⁻¹. Найдено (%): С, 68.98; Н, 6.04; Р, 7.72. Calc. for C₂₃H₂₄ClO₂P (%): С, 69.26; Н, 6.06; Р, 7.77.

5.7.1.2. Синтез бензофосфоринан-2-оксидов (общая процедура).

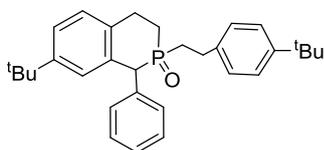
Смесь гидроксифосфиноксида **134a-c** (1.0 ммоль), хлорбензола (5 мл) и FeCl_3 (2.0 ммоль) перемешивали при 80°C в течение 10 ч (**134a**), 20 ч (**134b**) и 15 ч (**134c**). Реакция мониторилась с помощью ТСХ (элюент - хлороформ). Реакционная смесь разбавлялась водой в 2 раза, и экстрагировалась хлороформом (3×3 мл). Хлороформный экстракт промывался водой (3×1 мл), сушился над K_2CO_3 , хлороформ удалялся, остаток растворялся в Et_2O (3×2 ml) и фильтровался. Эфир отгонялся, остаток сушился в вакууме давая бензофосфоринан-2-оксиды **135a-c**.

1-Фенил-2-(2-фенилэтил)-1,2,3,4-тетрагидроизофосфинолин-2-оксид (135a): Выход 208 мг



60%, бесцветное кристаллическое твердое вещество, $T_{\text{пл}}$ $80-85^\circ\text{C}$ (гексан). ЯМР ^1H (CD_3OD): 2.00-2.07 (m, 4H, CH_2P , H-3), 2.85-2.95 (m, 3H, CH_2Ph , $\text{H}_{\text{ax-4}}$), 3.25 (ddt, 1H, $\text{H}_{\text{eq-4}}$, $^3J_{\text{HH}} = 16.3$ Гц, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Гц, $^3J_{\text{PH}} = 23.0$ Гц), 4.17 (d, 1H, H-1, $^2J_{\text{PH}} = 13.9$ Гц), 6.92 -7.33 (m, 14H, Ph и C_6H_4). ЯМР ^{13}C (CD_3OD): 23.73 (d, C_3 , $^1J_{\text{PC}} = 64.0$ Гц), 27.72 (d, C_4 , $^2J_{\text{PC}} = 4.6$ Гц), 27.95 (d, CH_2Ph , $^2J_{\text{PC}} = 3.5$ Гц), 30.83 (d, PCH_2 , $^1J_{\text{PC}} = 65.2$ Гц), 48.11 (d, C_1 , $^1J_{\text{PC}} = 58.7$ Гц), 126.58 C_7 , 127.40 (C_p в PhCH_2), 127.60 C_5 , 127.64 C_6 , 128.35, 128.71 и 128.76 ($\text{C}_{o,m}$ в PhCH_2 , PhCHP), 128.97 (C_p в PhCHP), 130.37 (d, C_8 , $^3J_{\text{PC}} = 4.6$ Гц), 130.55 (d, C_9 , $^2J_{\text{PC}} = 7.3$ Гц), 134.98 (C_i в PhCH), 136.62 (d, C_{10} , $^3J_{\text{PC}} = 10.4$ Гц), 141.07 (d, C_i в PhCH_2 , $^3J_{\text{PC}} = 11.9$ Гц). ЯМР ^{31}P (CD_3OD): 42.20 м.д. ИК (KBr): 3062, 3023, 2937, 2867, 1599, 1491, 1452, 1404, 1385, 1342, 1274, 1206, 1183, 1171, 1125, 1091, 1071, 1048, 1028, 938, 923, 894, 855, 781, 772, 742, 700, 672, 572, 521, 466 cm^{-1} . Найдено (%): C, 79.70; H, 6.68; P, 8.31. Calc. for $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{OP}$ (%): C, 79.75; H, 6.69; P, 8.94.

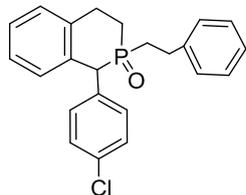
7-(Трет-бутил)-2-[2-(4-(трет-бутил)фенил)этил]-1-фенил-1,2,3,4-



тетрагидроизофосфинолин-2-оксид (135b): Выход 253 мг, 55%, порошок светло-желтый, $T_{\text{пл}}$ 45°C (гексан). ^1H ЯМР (CDCl_3): 1.19, 1.28 (s, 18H, Me), 1.97-2.05 (m, 4H, CH_2P , H-3), 2.83-2.94 (m, 3H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{H}_{\text{ax-4}}$), 3.20-3.25 (m, 1H, $\text{H}_{\text{eq-4}}$), 4.15 (d, 1H, H-1, $^2J_{\text{PH}} = 13.7$ Гц), 7.13-7.5 (m, 12H, Ph и C_6H_4 , C_6H_3). ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 23.23 и 23.35 (d, C_3 , $^1J_{\text{PC}} = 65.0$ и 64.6 Гц), 26.99 и 27.49 (d, C_4 , $^2J_{\text{PC}} = 5.0$ и 5.4 Гц), 27.72 и 27.76 (d, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $^2J_{\text{PC}} = 3.8$, $^2J_{\text{PC}} = 4.2$ Гц), 30.44 (d, CH_2P , $^1J_{\text{PC}} = 64.8$ Гц), 31.16 и 31.19 (Me_3C), 34.39 (CMe_3), 47.76 и 47.92 (d, C_1 , $^1J_{\text{PC}} = 57.4$ Гц), 124.60 (C_6 в C_6H_3), 126.40 и 126.41 ($\text{C}_{c,c'}$ в C_6H_4), 127.42 и 127.46 ($\text{C}_{b,b'}$ в C_6H_4), 128.19 (d, C_5 в C_6H_3 , $^4J_{\text{PC}} = 3.8$ Гц), 128.45 (C_p в Ph), 128.57 и 128.59 ($\text{C}_{o,m}$ в Ph), 130.18 и 130.05 (d, C_8 в C_6H_3 , $^3J_{\text{PC}} = 4.5$ Гц), 133.31 (d, C_i в Ph, $^2J_{\text{PC}} = 10.8$ Гц), 134.94 и 134.68 (d, C_{10} в C_6H_3 , $^3J_{\text{PC}} = 5.4$ Гц), 136.38 (d, C_9 в C_6H_3 , $^2J_{\text{PC}} = 10.7$ Гц), 140.80 (d, C_a в C_6H_4 , $^3J_{\text{PC}} = 12.2$ Гц), 149.18 (C_d , в

C_6H_4), 150.39 (C_7 в C_6H_3). ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): 42.89 м.д. ИК (KBr): 3060, 3026, 2923, 2853, 1667, 1599, 1495, 1453, 1401, 1363, 1270, 1151, 1030, 944, 828, 745, 698, 569, 516 cm^{-1} . Найдено (%): С, 81.38; Н, 8.23; Р, 6.93. Calc. for $C_{31}H_{39}OP$ (%): С, 81.19; Н, 8.57; Р, 6.75.

1-(4-Хлорофенил)-2-(2-фенилэтил)-1,2,3,4-тетрагидроизофосфинолин-2-оксид (135с):



Выход 210 мг (53%), порошок светло-желтый, $T_{пл}$ 43°C (гексан). ЯМР 1H ($CDCl_3$): 1.98-2.03 (m, 4H, CH_2P , CH_2-3), 2.87-2.91 (m, 3H, CH_2Ph , H_{ax-4}), 3.17-3.27 (m, 1H, H_{eq-4}), 4.14 (d, 1H, H-1, $^1J_{PH} = 13.8$ Гц), 6.89-7.27 (m, 13H, Ph и C_6H_4). ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$) δ : 23.74 (d, C_3 , $^1J_{PC} = 64.0$ Гц), 27.74 (d, C_4 , $^2J_{PC} = 4.7$ Гц), 27.98 (d, CH_2Ph , $^2J_{PC} = 3.3$ Гц), 30.86 (d, CH_2P , $^1J_{PC} = 64.0$ Гц), 48.15 (d, C_1 , $^1J_{PC} = 58.4$ Гц), 126.60 C_7 , 127.42 (C_p , Ph), 127.60 C_5 , 127.66 C_6 , 128.37, 128.74 и 128.79 ($C_{o,m}$ в Ph, $C_{b,b',c,c'}$ в C_6H_4), 130.37 (d, $^3J_{PC} = 4.6$ Гц, C_8), 130.55 (d, $^2J_{PC} = 7.3$ Гц, C_9), 134.99 (C_a в C_6H_4), 135.00 (C_d в C_6H_4), 136.65 (d, $^3J_{PC} = 10.73$ Гц, C_{10}), 141.09 (d, $^3J_{PC} = 11.8$ Гц, C_i в Ph). ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$): 42.12 м.д. ИК (KBr): 3059, 3025, 2921, 2854, 1663, 1599, 1487, 1453, 1404, 1273, 1168, 1092, 1012, 935, 901, 864, 752, 701, 569, 520, 454 cm^{-1} . Расчитано для $C_{23}H_{22}ClOP$ (%): С, 72.53; Н, 5.82; Р, 8.13. Найдено (%): С, 72.43; Н, 5.80; Р, 8.33.

5.7.2. Реакции солеобразования

5.7.2.1. Реакции фосфинов с алкилгалогенидами

Взаимодействие бис(2-фенилэтил)фосфина с аллилхлоридом

В колбе с обратным холодильником кипятили в течение дня бис(2-фенилэтил)фосфин в избытке аллилхлорида, до тех пор, когда смесь не дошла до состояния густого сиропа. После вакуумирования от следов аллилхлорида, получали бесцветную густую жидкость, которую испытывали в качестве антипирена.

Взаимодействие бис(2-фенилэтил)фосфина с 4-винилбензилхлоридом

В запаянной ампуле нагревали (65-70°C) бис(2-фенилэтил)фосфин с 4-винилбензилхлоридом в соотношении 1 : 1 в присутствии ДАК в атмосфере аргона в течение 0.5 ч. Ампулу вскрывали, образовавшуюся полимерную соль бензил[(4-хлорметил)фенилэтил]фенилэтил(4-винилбензил)фосфоний хлорида (выход 86%) выделяли последовательным промыванием органическими растворителями. Полимер представляет собой белый порошок, нерастворимый в воде и органических растворителях. $T_{пл} \sim 312^\circ C$ с разложением. Далее этот полимер испытывали в качестве антипирена для ПВХ пластизолой, и он показал перспективные результаты.^[1655]

Взаимодействие трис(2-фенилэтил)фосфина с 4-винилбензилхлоридом

Непосредственно к трис(2-фенилэтил)фосфину добавляли 4-винилбензилхлорид под аргоном при -20°C . По мере повышения температуры до комнатной, твердый фосфин растворялся в 4-винилбензилхлориде и в течение 1 ч полностью превращался при перемешивании в пастообразную массу, по данным ЯМР ^{31}P представляющую собой чистую соль фосфония. δ_{P} (CDCl_3) = 31.94 м.д.

5.7.3. Реакции комплексообразования

5.7.3.1. Синтез комплексов три(1-нафтил)фосфина

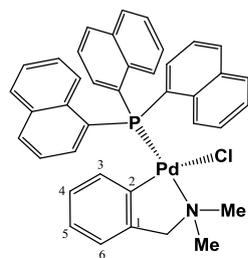
5.7.3.1.1. Транс-бис[три(1-нафтил)фосфин]палладий(II) дихлорид.

Желтые кристаллы, $T_{\text{пл}}$ $213\text{--}217^{\circ}\text{C}$ ($\text{CHCl}_3/\text{гексан}$). Смесь профильтровали от непрореагировавшего PdCl_2 , фильтрат разбавили до объема ~ 7 мл и добавили к нему гексан (слой, $\sim 1:1.3$, об./об.). Смесь оставили на воздухе. На следующий день выпало 60 мг (52%) желтых кристаллов $T_{\text{пл}}$. $204\text{--}206^{\circ}\text{C}$). Маточный раствор упарили (растворители испарились), остаток промыли эфиром (5 мл), высушили, получили еще 30 мг желтого порошка. Суммарный выход – 90 мг (78%). Элементный анализ: С 67.52, 67.20; Н 3.85, 4.21. Высушили в вакууме. Вычислено для $\text{C}_{60}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Pd}$ (1002.25): С, 71.90; Н, 4.22. Найдено: С, 71.79; Н, 4.31.

5.7.3.1.2. Синтез комплекса хлоро(2-[(диметиламино)метил]фенил- $\kappa^2\text{-C,N}$)[три(1-нафтил)фосфин- $\kappa\text{-P}$]палладия(II)

К смеси три(1-нафтил)фосфина (88 мг, 0.213 ммоль) и палладациклического димера **137a** (59 мг, 0.11 ммоль) добавляли ацетон (5 мл) и суспензию перемешивали при комнатной температуре в течение 30 минут. Выпавший в осадок порошок кремового цвета центрифугировали и сушили в вакууме. Выход: 143 мг (97%).

Хлоро(2-[(диметиламино)метил]фенил- $\kappa^2\text{-C,N}$)[три(1-нафтил)фосфин- $\kappa\text{-P}$]палладия(II)



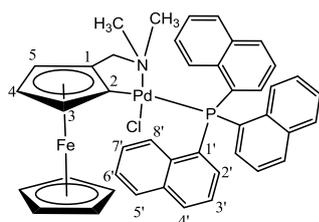
(**138a**). Кремовый порошок, $T_{\text{пл}}$ $183\text{--}189^{\circ}\text{C}$. ЯМР ^1H (CDCl_3): 2.64 и 2.89 (уш.с., 6H, 2CH_3), 3.61 и 4.25 (уш.с., 2H, NCH_2), 6.21 (уш.с., 1H), 6.42 (уш.с., 1H), 6.66 (уш.с., 2H), 6.82 (с, 1H), 6.85 (с, 1H), 7.28 (м, 6H, H_{p} кольца), 7.69 (м, 7H, H_{p} кольца), 7.87 (м, 6H, H_{p} кольца); ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 50.3 (д, $^3J = 7.8$ Гц, NMe), 51.7 (д, $^3J = 4.3$ Гц, NMe), 73.2 (с, NCH_2), 121.73 (C^5), 123.7 (C^6), 124.5, 124.7 (C^4), 125.8, 126.0, 126.3, 128.6-128.9, 129.6, 133.4, 133.5, 133.8, 133.9, 134.6, 135.3 (д, $^3J = 7.1$ Гц, C^3), 147.9 (C^1), 149.6 (д, $^2J = 5.8$ Гц, C^2). ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): $\delta = 38.43$. ИК (KBr): 454 (с.), 525 (ср.), 555 (сл.), 629 (сл.), 664 (сл.), 741 (с.), 775 (с.), 801 (с.), 850 (сл.), 973

(ср.), 1021 (ср.), 1091 (сл.), 1143 (ср.), 1215 (с.), 1261 (сл.), 1328 (ср.), 1359 (с.), 1387 (сл.), 1449 (с.), 1502 (с.), 1585 (с.), 1621 (сл.), 1838 (сл.), 1903 (сл.), 1953 (сл.), 2790 (сл.), 2830 (сл.), 2851 (сл.), 2881 (ср.), 2908 (сл.), 3001 (ср.), 3045 (с.) см^{-1} . Вычислено для $\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{ClNPPd}$ (688.53): С, 68.03; Н, 4.83; N, 2.03. Найдено: С, 67.92; Н, 5.04; N, 2.10.

5.7.3.1.3. Синтез комплекса хлоро(2-[(диметиламино)метил]ферроценил- κ^2 -С,N)[три(1-нафтил)фосфин- κ -P]палладий(II)

К смеси три(1-нафтил)фосфина (68 мг, 0,16 ммоль) и палладациклического димера **137b** (63 мг, 0,08 ммоль) добавляли ацетон (7 мл) и суспензию перемешивали при 40°C до растворения осадка (около 30 мин). Смесь фильтровали, упаривали в вакууме до 1–2 мл и к полученному раствору добавляли гексан (10 мл). Осажденный коричневато-оранжевый порошок центрифугировали и сушили в вакууме. Выход: 88 мг (67%).

Хлоро(2-[(диметиламино)метил]ферроценил- κ^2 -С,N)[три(1-нафтил)фосфин- κ -



P]палладий(II) (**138b**). Коричнево-оранжевый порошок, $T_{\text{пл}}$ 156°C (с

разл.). ЯМР ^1H (CDCl_3): 3.01 (s, 5H, Cp'), 3.05 (d, 3H, $J = 2.5$ Гц, NMe), 3.16 (d, 3H, $J = 4.2$ Гц, NMe), 3.68 (уш.с., 1H, CH_2N), 3.72 (d, 1H, $J = 14$ Гц, Н-3 в C_5H_3), 3.90 (m, 1H, CH_2N), 4.15 (d, 1H, $J = 3.4$ Гц, 5-Н в C_5H_3), 4.27 (dd, 1H, 4-Н в C_5H_3), 6.86 (dd, 1H, $J = 7.9$ Гц, $J = 7.7$ Гц, Н-2' в Np'), 7.03 (dd, 1H, $J = 8.1$ Гц, $J = 7.6$ Гц, Н-3' в Np'), 7.12-7.19 (m, 3H в Np), 7.40 (t, 1H, $J = 7.1$ Гц, Np), 7.47 (t, 1H, $J = 7.2$ Гц, Np), 7.49-7.71 (m, Np), 7.85 (d, 1H, $J = 7.6$ Гц, в Np), 7.89 (d, 1H, $J = 7.6$ Гц, в Np), 8.02 (d, 1H, $J = 7.2$ Гц, Np), 8.15 (d, 1H, $J = 8.5$ Гц, Np), 8.42 (d, 1H, $J = 8.4$ Гц, Н-4' в Np'), 9.32 (dd, 1H, $J = 7.4$ Гц, $J = 19.0$ Гц, Н-8' в Np'), 10.20 (d, 1H, $J = 8.8$ Гц, Н-5' в Np'). ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 51.1 и 53.3 (NMe), 59.7 (CH_2N), 65.0 (d, $J = 28.7$ Гц, C^4 в C_5H_3), 68.5 (Cp'), 69.0 (C^5 в C_5H_3), 71.1 (d, $J = 7.9$ Гц, C^3 в C_5H_3), 96.4 (C^2), 99.2 (C^1), 109.5, 123.5 (d, $J = 10.4$ Гц, Np), 124.3, 124.6, 125.1, 125.3, 125.3, 125.8, 126.1, 126.5, 126.8, 127.3, 128.2, 128.3-125.5 (m), 128.8, 129.0 (d, $J = 8.7$ Гц, Np), 129.3, 130.7 (d, $J = 12.3$ Гц, Np), 131.4, 131.7, 132.4, 133.4, 133.5 (d, $J = 2.8$ Гц, Np), 133.9 (d, $J = 5.2$ Гц, Np), 134.0, 134.1, 134.2, 134.3, 135.3 (d, $J = 12.8$ Гц, Np), 145.1 (dd, $J = 7.5$ Гц, $J = 30.0$ Гц, $\text{C}1$ в Np'). ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): 37.50. Вычисленно для $\text{C}_{43}\text{H}_{37}\text{ClFeNPPd}$ (796.45): С, 64.85; Н, 4.68; N, 1.76. Найдено: С, 65.29; Н, 4.65; N, 1.64.

5.7.3.1.4. Общая процедура кросс-сочетания 1-этинил-4-нитробензола с 1-иодаренами, катализируемая комплексами Pd

Смесь 1-этинил-4-нитробензола (95.5 мг, 0.65 ммоль), 1-иодарена (0.50 ммоль), CuI (1.9 мг, 0.01 ммоль), Et₃N (708 мг, 7 ммоль) и источника Pd(II) [0.005 ммоль **138a,b** или Pd(PPh₃)₂Cl₂] в 2 мл бензола перемешивали в атмосфере аргона при температуре около 75°C. Реакцию контролировали с помощью ТСХ на пластинах силикагеля (гексан/ацетон, 5 : 1 об./об., использовали в качестве элюента). После завершения реакции смесь охлаждали до комнатной температуры, обрабатывали и анализировали с использованием прибора Hewlett-Packard, который включал газовый хроматограф HP 5890 серии II и масс-селективный детектор HP 5971 (70 эВ).

5.7.3.1.5. Синтез комплекса йодо(1,10-фенантролин-κ²-N,N')[три(1-нафтил)фосфин-κ-P]меди(I) в виде сольвата с дихлорометаном

К смеси CuI (68 мг, 0.359 ммоль), три(1-нафтил)фосфина (148 мг, 0.359 ммоль) и 1,10-фенантролина (65 мг, 0.359 ммоль) добавляли CH₂Cl₂ (7 мл) и суспензию перемешивали при комнатной температуре 30 мин. Полученный темно-красный раствор фильтровали и на полученный фильтрат аккуратно наслаивали гексан (8-10 мл). Смесь выдерживали при температуре окружающей среды в течение ночи. Маточный раствор декантировали и желто-оранжевые кристаллы **139**·CH₂Cl₂ отделяли отбором. Выход: 93 мг (30%).

Йодо(1,10-фенантролин-κ²-N,N')[три(1-нафтил)фосфин-κ-P]меди(I) дихлорометан сольват (139·CH₂Cl₂). Желто-оранжевые кристаллы, T_{пл} 170–173°C (с разл., CH₂Cl₂/гексан). Расчитано для C₄₂H₂₉CuV₂P·CH₂Cl₂ (868.05): C, 59.50; H, 3.60; N, 3.23. Найдено: C, 59.56; H, 3.78; N, 3.04. УФ-вид. (MeCN): λ_{max} (лог ε) = 214 (5.16), 254 (4.80), 305 (4.22), 400 (3.75) нм. ЯМР ¹H (400.13 МГц, CD₂Cl₂): δ = 7.04 (уш.м), 7.23 (уш.м), 7.44 (уш.м), 7.55 (уш.м), 7.87 (уш.м), 8.31 (уш.м), 8.62 (уш.м), 8.73 (уш.м). ЯМР ³¹P{¹H} (CD₂Cl₂): -27.27 (уш.с), но **6** разлагается в течение длительного времени. ИК (KBr): 454 (с.), 727 (с.), 772 (с.), 844 (с.), 1029 (сл.), 1264 (сл.), 1327 (ср.), 1384 (сл.), 1418 (с.), 1500 (с.), 1583 (сл.), 1621 (сл.), 3041 (ср.). ЯМР ¹³C не может быть записан из-за чрезвычайно низкой растворимости этого комплекса в органических растворителях.

5.7.3.1.6. Общая процедура кросс-сочетания по Соногашире арилалкинов с 1-йодаренами (беспалладиевая версия)

Метод А и В. Смесь алкина **141** (0.5 ммоль), 1-йодарена **140** (0.5 ммоль), CuI (4.75 мг, 0.025 ммоль), K₂CO₃ (103.5 мг, 0.75 ммоль) и Ph₃P или Np₃P (0.05 ммоль) в ДМФА (4 мл) перемешивали в атмосфере аргона при 120°C. Реакционную смесь охлаждали и разбавляли EtOAc, промывали раствором NH₄Cl и сушили над Na₂SO₄. Растворители упаривали при пониженном давлении. После обработки образцы реакционной смеси анализировали с помощью ГХ-МС.

5.7.3.2. Синтез фосфинатов меди(I)

К раствор бис(2-фенилэтил)фосфината триэтиламмония в ТГФ аккуратно приливали раствор [Cu(MeCN)₄]PF₆ (или Cu₂O) и смесь выдерживали под атмосферой N₂ при перемешивании в течение суток. Затем растворитель упаривали, получая порошок, который растворяли в бензоле и выращивали кристалл фосфината меди путем медленного испарения растворителя из раствора. Строение этого соединения установлено по данным РСА. Найдено, %: С, 64.19; Н, 6.12; C₁₃₄H₁₄₆Cu₄O₁₇P₈·2C₆H₆. Вычислено %: С 64.31; Н, 6.09.

Синтез бис(2-фенилэтил)фосфината триэтиламмония и калия. Бис(2-фенилэтил)фосфин (1 г) окисляли H₂O₂ (2 г, конц.водн.) в кипящем EtOH (20 мл) в течение 7-8 ч в одnogорлой колбе с обратным холодильником. Фосфин очень плохо растворяется в EtOH, но в кипящем постепенно расходуется. Водную (конц.) перекись нужно добавлять через каждый 1 ч по 1 мл водн. H₂O₂ через холодильник при интенсивном перемешивании, чтобы по окончании реакции набралось ~ 50 мл раствора. Важно проследить, чтобы H₂O₂ полностью разложилась, иначе образуется кристаллический комплекс кислота·H₂O₂, для этого в конце реакции в раствор кладут медную проволочку, которая вызывает активное разложение всех пероксидов. Растворитель отгоняем на роторном испарителе, и остаток экстрагируем CH₂Cl₂ (25 мл), сушим над Na₂SO₄ и получаем 1.116 г бис(2-фенилэтил)фосфиновой кислоты в виде белого маслообразного продукта, который в вакууме кристаллизуется в твердый белый порошок. Но можно сразу по окончании реакции перелить в широкий стакан укутав его стеклодеялом и дать EtOH постепенно испариться, и чистая кислота постепенно выкристаллизуется в виде платинок и игл. Но судя по ИК (CCl₄, d=0.4 и 10 см) даже при очень сильном разбавлении (~10⁻⁶ г/л), и даже в газовой фазе мономера мы так и не увидели, поскольку такие кислоты существуют в виде димеров.

Сухую кислоту (1.084 г) перемешиваем в сухом MeOH (15 мл) при 60°C, при этом она большей частью растворяется только в кипящем MeOH, давая мутно-белый раствор, к которому приливаем раствор Et₃N (0.4 г) в MeOH (5 мл) и добавляем немного молекулярных сит 3А, перемешиваем до исчезновения запаха аммиака. Затем сливаем с сит раствор, удаляем растворитель и сушим в вакууме при 50°C, получили 1,221 г густого бежевого масла. Нельзя соль нагревать выше 80°C, поскольку уже при 90°C она полностью распадается на исходные компоненты!

Сухую соль бис(2-фенилэтил)фосфината калия получали кипячением в толуоле кислоты и металлического калия в течение 5 ч до прекращения выделения водорода!

Бис(2-фенилэтил)фосфиновая кислота (52). Белый кристаллический порошок, очень плохо растворима в хол. H₂O, немного лучше в горячей. ЯМР ¹H (CDCl₃): 2.02 (м, CH₂P), 2.92 (м, CH₂Ph), 7.15-7.26 (Ph), 9.55 (с, OH); ИК (KBr): 3087, 3061, 3028, 2950, 2907, 2855, 2601 (ш., νOH^A), 2281 (ш., νOH^B), 1627 (ш., νOH^C), 1603 (узкая), 1498 (ср.), 1453 (ср.), 1435 (сл.), 1222 (с.), 1194 (сл.пл.), 1138 (оч.с.уш., νP=O), 1079 (сл.пл.), 1016, 985 (сл.пл., δOH), 966 (ср.), 933 (с.), 848 (с.), 791, 751 (с.), 734 (сл.пл.), 700, 586 (ср.), 562, 504, 483, 464 (с.), 445 (ср.) см⁻¹. ЯМР ³¹P (CH₂Cl₂): 56.03 с.; (CDCl₃): 58.13 с.; (диоксан, ацетон): 54,17 с.; (EtOH): 54.73;

Бис(2-фенилэтил)фосфинат триэтиламмония. Густое масло, ЯМР ¹H (CDCl₃): 1.28 (т, Me), 1.93 (м, CH₂P), 2.90 (м, NCH₂), 3.07 (CH₂Ph), 7.15-7.24 (Ph); ЯМР ³¹P (CDCl₃): 44.60 м.д. ИК (пленка): 3085, 3061, 3026, 2985, 2944, 2904, 2853, 2698 (ш.), 2486 (ш.), 2406, 1707, 1669, 1603, 1496, 1454, 1272, 1210, 1146 (с., νP=O), 1036 (с., νPO₂^{sym}), 942 (сл.), 810, 781 (с.), 750 (с.), 699 (с.), 460 (с.)

Бис(2-фенилэтил)фосфинат калия. Белый порошок, хорошо растворимый в гор. толуоле, EtOH, MeOH и ограничено в ацетоне. ЯМР ¹H (ацетон-d₆): 1.74 (м, CH₂P), 2.80 (м, CH₂Ph), 7.06 (Ph); ЯМР ³¹P (ацетон-d₆): 37.65 с.; (PhMe): 38.09 с.; ИК (KBr): 3404, 3339, 3277 (оч.с.ш., K⁺, H₂O), 3060, 3027, 2957, 2933, 2904, 2860 (сл., νCH₂), 2281, 2220 (сл.ш., K⁺), 1702 (сл.), 1655 (сл.), 1602 и 1495 и 1454 (сл., δC=C^{Ar}), 1404 (ср., δCH₂), 1278, 1212, 1136 (оч.с., νP=O), 1117 (оч.с., νPO₂^{as}), 1070 (сл.), 1033 (оч.с., νPO₂^{sym}), 909 (сл.), 861 (ср.), 833, 784, 750 (ср., δPC), 737 (с.) и 698 (с., δCH^{Ar}), 572 (сл.), 561 (сл.), 502, 480, 468, 432 (с.) см⁻¹;

5.7.3.3. Синтез диселенофосфинатов сурьмы(III), висмута(III), хрома(III) и их структурная характеристика

5.7.3.3.1. Синтез комплексов сурьмы

Sb[Se₂P(CH₂CH₂Ph)₂]₃. Раствор SbCl₃ (0.036 г, 0.158 ммоль) в 30 мл ТГФ выдерживали при -50°C в течение 5 мин. К этому раствору добавляли диселенофосфинат **144a** или **144b** (0.200 г, 0.479 ммоль) и смесь выдерживали при -50°C в течение 3 часов в атмосфере азота. Полученный желтый раствор упаривали досуха под вакуумом. Остаток промывали деионизированной водой, и образовавшееся твердое вещество сушили под вакуумом, и получали Sb[Se₂P(CH₂CH₂Ph)₂]₃ (**148a**) в виде желтого порошка. Выход: 0.178 г (85%), 123°C. Расчитано для C₄₈H₅₄P₃SbSe₆·2ТГФ: С, 45.96; Н, 4.82. Найдено: С, 46.05; Н, 4.70. ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃): 2.67 (м, 12H, CH₂P), 3.15 (м, 12H, CH₂Ph), 7.23 (м, 30H, Ph). ЯМР ³¹P{¹H} (121.49 МГц, CDCl₃): 38.57 (¹J_{PSe} = 497.5 Гц). ЯМР ⁷⁷Se (57.24 МГц, CDCl₃): -88.6 (¹J_{PSe} = 519 Гц).

Sb(Se₂PPh₂)₃. желтый порошок. Выход: 0.180 г (90%), T_{пл}: 215°C. Расчитано для C₃₆H₃₀P₃SbSe₆·ТГФ: С, 39.28; Н, 3.13; Найдено: С, 39.51; Н, 3.25. ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃): 7.48, 7.89 (м, 30H, Ph). ЯМР ³¹P{¹H} (121.49 МГц, CDCl₃): 25.09 (¹J_{PSe} = 516.3 Гц). ЯМР ⁷⁷Se (57.24 МГц, CDCl₃): 34.2 (¹J_{PSe} = 519 Гц). ESI-MS (m/z) (расч.): 469.7 (465.8) [M-2L]²⁺.

5.7.3.3.2. Синтез комплексов висмута

Раствор Bi(NO₃)₃ (0.063 г, 0.159 ммоль) в 30 мл ТГФ перемешивали при -50°C в течение 5 мин. К этому раствору добавляли диселенофосфинат **144a** или **144b** (0.200 г, 0.479 ммоль) и смесь перемешивали при -50°C в течение 3 часов в атмосфере азота. Полученный оранжевый раствор упаривали досуха под вакуумом. Остаток промывали деионизированной водой, и образовавшееся твердое вещество сушили в вакууме, давая Bi[Se₂P(CH₂CH₂Ph)₂]₃ в виде оранжевого порошка. Выход: 0.186 г (83%), T_{пл} 145°C. Расчитано для C₄₈H₅₄BiP₃Se₆·ТГФ: С, 42.24; Н, 4.23. Найдено: С, 42.41; Н, 4.19. ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃): 2.65 (м, 12H, CH₂P), 3.17 (м, 12H, CH₂Ph), 7.26 (м, 30H, Ph). ЯМР ³¹P{¹H} (121.49 МГц, CDCl₃): 38.23 (¹J_{PSe} = 506.5 Гц). ЯМР ⁷⁷Se (57.24 МГц, CDCl₃): -52.2 (¹J_{PSe} = 498 Гц). ESI-MS (m/z) (расч.): 1008.8 (1008.9) [M-L]⁺.

Bi(Se₂PPh₂)₃ оранжевый порошок. Выход: 0.191 г (89%), T_{пл} 205°C. Расчитано для C₃₆H₃₀BiP₃Se₆·ТГФ: С, 36.66; Н, 3.92. Найдено: С, 36.58; Н, 3.10. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): 7.44, 7.85 (м, 30H, Ph). ³¹P{¹H} ЯМР (121.49 МГц, CDCl₃): 24.32 (¹J_{PSe} = 503.1 Гц). ЯМР ⁷⁷Se данные отсутствуют из-за плохой растворимости в обычных органических растворителях.

5.7.3.3.3. Синтез комплексов хрома

К смеси CrCl_3 (0.025 г, 0.158 ммоль) и диселенофосфината **144a** или **144b** (0.200 г, 0.479 ммоль) добавляли ТГФ (40 мл). Полученный желтый раствор перемешивали при температуре окружающей среды в течение 12 часов. Образовавшийся темно-зеленый раствор упаривали досуха в вакууме. Остаток промывали деионизованной водой и сушили под вакуумом с получением $\text{Cr}[\text{Se}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2]_3$ в виде темно-зеленого порошка. Выход: 0.166 г (83%), $T_{\text{пл}}$ 153°C. Расчитано для $\text{C}_{48}\text{H}_{54}\text{CrP}_3\text{Se}_6$: С 46,14; Н 4,36. Найдено: С, 46,09; Н 4,49. УФ (CH_2Cl_2): λ_{max} 586, 774. ESI-MS (m/z) (расч.): 850.4 (851.8) [M-L] +.

$\text{Cr}(\text{Se}_2\text{PPh}_2)_3$ зеленый порошок. Выход: 0.168 г (89%), $T_{\text{пл}}$ 203°C. Расчитано для для $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{CrP}_3\text{Se}_6$: С 39,99; Н 2,80. Найдено: С, 46,09; Н 4,49. УФ (CH_2Cl_2): λ_{max} 592, 772. ESI-MS (m/z) (расч.): 737.3 (739.7) [M-L]⁺.

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

5.7.3.4.1. Синтез галлатов $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{O}^i\text{Pr})_2\}_2\text{Se}_n][\text{GaCl}_4]_2$, **150a** (Se_2) и **150b** (Se_3).

В перчаточном боксе сухой GaCl_3 (0.070 г, 0.40 ммоль) добавляли в круглодонную колбу Шленка объемом 100 мл, затем растворяли в 30 мл CH_2Cl_2 и выдерживали в течение 10 мин при -30°C. После добавления $\text{FpP}(\text{Se})(\text{O}^i\text{Pr})_2$ (**149**) (0.081 г, 0.20 ммоль) и выдерживания смеси в течение ночи при -30°C образовался желтовато-коричневый раствор, который фильтровали и фильтрат упаривали досуха в вакууме. Затем его экстрагировали 10 мл ацетона, получая желтовато-коричневый раствор, который при выпаривании образовывал желтовато-коричневое масло. Выход 0.097 г (71%). Расчитано для $(\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{Cl}_8\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{O}_8\text{P}_2\text{Se}_3)_{0.33}$ ($\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{Cl}_8\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{O}_8\text{P}_2\text{Se}_2$)_{0.66}·2C₃H₆O: С, 25.90; Н, 3.26. Найдено: С, 26.01; Н, 3.13. ЯМР ¹H (300 МГц, ацетон-d₆): 1.38 (d, ³J_{HH} = 5, 24H, CH₃), 4.83 (m, 4H, OCH), 5.32 (s, 10H, Cp). ЯМР ¹³C (ацетон-d₆): 209.4 (d, ²J_{PC} = 34 Гц, CO), 88.6 (Cp, Se₃), 88.7 (Cp, Se₂), 77.3 (d, ²J_{PC} = 9.9 Гц, OCH), 23.4 (CH₃, Se₂), 23.8 (CH₃, Se₃). ЯМР ³¹P{¹H} (121.49 МГц, ацетон-d₆, 25°C): 174.9 (s, ¹J_{PSe} = 511.7 Гц, Se₂) и 176.1 (s, ¹J_{PSe} = 513.0 Гц, Se₃); 223 K, δ_P = 177.4 (s, ¹J_{PSe} = 511.0 Гц, Se₂) и 179.5 (s, ¹J_{PSe} = 513.0 Гц, Se₃); CDCl₃, 25-30°C, δ_P = 172.3 (s, ¹J_{PSe} = 511.7 Гц, Se₂) и 173.6 (s, ¹J_{PSe} = 511.7 Гц, Se₃), относительное содержание ~ 2:1. ЯМР ⁷⁷Se{¹H} (57.24 МГц, ацетон-d₆, 223K): δ_{Se} = 186.9 (d, ¹J_{PSe} = 512 Гц, Se₂) и 212.0 (d, ¹J_{PSe} = 507.8 Гц, Se₃); ИК (KBr): 251 (νSe-Se), 345, 374 (νP-Se), 963 (νPOC), 2015, 2058 (νCO) см⁻¹.

5.7.3.4.2. Синтез индатов $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{O}^i\text{Pr})_2\}_2\text{Se}_n][\text{InCl}_4]_2$, **151a** (Se_2) и **151b** (Se_3)

Синтез проводили по той же методике, что и для **150**. Однако вместо GaCl_3 использовали InCl_3 (0.076 г, 0.34 ммоль) и поддерживали соотношение InCl_3 к исходному прекурзору 2 : 1 при 5°C. Выход: 0.096 г (77%).

Расчитано для $(\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{Cl}_8\text{Fe}_2\text{In}_2\text{O}_8\text{P}_2\text{Se}_2)_{0.33}(\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{Cl}_8\text{Fe}_2\text{In}_2\text{O}_8\text{P}_2\text{Se}_3)_{0.66} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$: С, 24.78; Н, 3.01. Найдено: С, 24.99; Н, 2.84. ЯМР ^1H (300 МГц, ацетон- d_6): 1.46 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3$, 24H, CH_3), 4.97 (m, 4H, OCH), 5.51 (s, 10H, Cp). ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6): 209.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 32$ Гц, CO), 89.3 (Cp), 77.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.9$ Гц, OCH), 23.9 (CH_3 , Se_2), 24.0 (CH_3 , Se_3). ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.49 МГц, ацетон- d_6 , 25°C): 176.3 (s, $^1J_{\text{PSe}} = 531.0$ Гц); 223 К $\delta_{\text{P}} = 179.5$ (s, $^1J_{\text{PSe}} = 525.0$ Гц) и 179.8 (s, $^1J_{\text{PSe}} = 523.0$ Гц); ЯМР $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ (57.24 МГц, ацетон- d_6 , 223 К): $\delta_{\text{Se}} = 127.6$ (d, $^1J_{\text{SeP}} = 502.5$ Гц, Se_3) и 150.4 (d, $^1J_{\text{SeP}} = 525.9$ Гц, Se_2). ИК (KBr): 226 ($\nu_{\text{Se-Se}}$), 320, 330 ($\nu_{\text{P-Se}}$), 955 (ν_{POC}), 2014, 2057 (ν_{CO}) cm^{-1} .

5.7.3.4.3. Реакции галлатов и индатов с третичным (или вторичным) фосфином.

Обработка смеси **150a,b** (30 мг) небольшим избытком Ph_3P в CDCl_3 (ампула ЯМР под Ar) в течение 3 дней приводила к исходному соединению **149** вместе с $\text{Ph}_3\text{P}=\text{Se}$ ($\delta_{\text{P}} 36.4$ м.д., $J_{\text{PSe}} 727$ Гц) и новым промежуточным катионным соединениям (см. раздел 3.3.3. секция ЯМР). Образование как **149**, так и $\text{Ph}_3\text{P}=\text{Se}$ контролировали с помощью ЯМР ^{31}P .

С бис(2-фенилэтил)фосфином (**95a**, $\text{R}'_2\text{PH}$), **150a,b** сразу и количественно давали исходный **149**, $\text{R}'_2\text{P}(\text{Se})\text{H}$ и неизвестный комплекс $\text{R}'_2\text{PCl}$ -галлий(III)хлорид. Реакция **149** с $\text{R}'_2\text{PH}$ приводит к образованию новых катионных соединений бифосфорных моноселенидов вместе с $\text{R}'_2\text{P}(\text{Se})\text{H}$ **95d**.

5.7.3.4.4. Синтез диселенофосфата галлия $\{[(^i\text{PrO})_2\text{PSe}_2]_3\text{Ga}\}$

Диселенофосфинат аммония $\text{NH}_4[\text{Se}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2]$ (0.3 г, 1 ммоль) растворяли в 20 мл MeOH в колбе Шленка (100 мл) и добавляли сухой GaCl_3 (0.06 г, 0.34 ммоль). Полученную смесь выдерживали 1 ч (0°C, N_2). Затем раствор упаривали досуха под вакуумом. Образовавшийся порошок повторно растворяли в 30 мл CH_2Cl_2 и фильтровали. Бесцветный фильтрат упаривали досуха под вакуумом с получением продукта в виде бледно-желтого порошка **6**. Выход: 0.255 г (85%). 157°C. Расчитано для $\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{GaO}_6\text{P}_3\text{Se}_6$: С, 21.82; Н, 4.27. Найдено: С, 21.36; Н, 4.38. ЯМР ^1H (CDCl_3): 1.41 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Гц, 36H, CH_3), 4.96 (m, 6H, OCH). ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.49 МГц, CDCl_3 , 25-30°C): 63.0 (s, $^1J_{\text{PSe}} = 617$ Гц) и 53.8 (bs, $^1J_{\text{PSe}} = 584$ Гц); ЯМР ^{77}Se (57.24 МГц, CDCl_3 , 25-30°C): 252.4 (d, $^1J_{\text{PSe}} = 616$ Гц), 311.4 (d, $^1J_{\text{PSe}} = 584$ Гц).

5.7.3.4.5. Синтез Дикарбонил(η^5 -циклопентадиенил)диизопропилфосфорил железо(II), [Cr(CO)₂FeP(O)(OⁱPr)₂]

В интенсивно перемешиваемый раствор **149** (0.708 г, 1.75 ммоль) в ТГФ/MeOH (1 : 1 об./об., 35 мл), раствор оксон® (37 мл, 0.1 М) добавляли одной порцией. Температура реакционной смеси поднималась до 40°C, и ее перемешивали в течение 30 мин. Твердые осадки центрифугировали, фильтраты экстрагировали CH₂Cl₂ (3×20 мл) и объединенную органическую фазу промывали трижды водой. После сушки над Na₂SO₄ растворитель удаляли из фильтрата досуха, давая желтовато-коричневое масло. Выход **153**: 0.538 г (90%). Расчитано для C₁₃H₁₉FeO₅P·ТГФ: С, 49.28; Н, 6.57. Найдено: С, 49.33; Н, 6.71. ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃): 1.24 (t, ³J_{HH} = 9.7, 12H, CH₃), 4.71 (m, 2H, OCH), 5.03 (s, 5H, Cp). ЯМР ³¹P{¹H} (121.49 МГц, CDCl₃): 105.5 (s). ИК (KBr): 970 и 977 (νPOC), 1145 (νP=O), 1985 и 2026 (νCO) см⁻¹. МАЛДИ-ТОФ МС (*m/z*) (расч.): 343.0 (342.2).

5.7.3.5. Синтез Zn(III), Cd(II) и Hg(II) комплексов с диселенофосфинатными лигандами

5.7.3.5.1. Синтез комплекса [Zn₂(Se₂PPh₂)₄]

В высушенную пламенем круглодонную колбу Шленка добавляли ZnO (0.020 г, 0.246 ммоль) и Et₂NH₂[Se₂PPh₂] (0.200 г, 0.479 ммоль) и выдерживали в вакууме в течение нескольких минут. После продувки аргоном добавляли ацетонитрил (20 мл) и полученную смесь оставляли на 4 часа при комнатной температуре. Непрореагировавший ZnO отфильтровывали, чтобы получить прозрачный раствор. Растворитель удаляли из фильтрата в вакууме, получая белый остаток. Последний промывали деионизированной водой (30 мл) и сушили в вакууме с получением комплекса **146a** в виде белого порошка, T_{пл} 283°C. Выход: 0.133 г (74%). ЯМР ¹H (300 МГц, ацетон-d₆, 25-30°C): 7.37, 8.03 (m, Ph). ЯМР ³¹P{¹H} (121.49 МГц, ацетон-d₆, 25-30°C): 20.4 (J_{P-Se} = 544 Гц). ЯМР ⁷⁷Se{¹H} (57.24 МГц, ацетон-d₆, -50°C): -14.2 (d, J_{Se-P} = 616 Гц). ESI-MS: *m/z* 1503.4, [M - L]⁺. Расчитано для C₄₈H₄₀P₄Zn₂Se₈: С, 38.33; Н, 2.68%. Найдено: С, 38.47; Н, 2.55%.

5.7.3.5.2. Синтез комплекса [Cd₂(Se₂PPh₂)₄]

В высушенную пламенем круглодонную колбу Шленка добавляли CdO (0.0075 г, 0.058 ммоль) и NH₄[Se₂PPh₂] (0.042 г, 0.116 ммоль) или Et₂NH₂[Se₂PPh₂] (0.048 г, 0.116 ммоль) и выдерживали в вакууме в течение 5 мин. После продувки N₂ добавляли ацетон (20 мл) и полученную смесь перемешивали 1 ч при 15°C, получив розовый раствор, который затем фильтровали. Фильтрат (прозрачный раствор) упаривали, остаток промывали деионизированной водой (30 мл) и сушили в вакууме с получением комплекса **146b** в виде

белого порошка, $T_{пл}$ 204-206°C. Выход: 0.0395 г (85%). ЯМР ^1H (300 МГц, ацетон- d_6 , 25-30°C): 7.31, 7.98 (m, Ph), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (121.49 МГц, ацетон- d_6 , 25-30°C): 21.0 ($J_{\text{P-Se}} = 597$ Гц). ESI-MS: m/z 1253.47, $[\text{M} - \text{L}]^+$. Расчитано для $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{P}_4\text{Cd}_2\text{Se}_8$: С, 36.07; Н, 2.52%. Найдено: С, 35.51; Н, 2.64%.

5.7.3.5.3. Синтез комплекса $[\text{Hg}_2(\text{Se}_2\text{PPh}_2)_4]$

В высушенную пламенем круглодонную колбу Шленка добавляли HgO (0.0158 г, 0.073 ммоль) и $\text{NH}_4[\text{Se}_2\text{PPh}_2]$ (0.053 г, 0.146 ммоль) и выдерживали в вакууме в течение 5 мин. После продувки N_2 добавляли метанол (20 мл). Полученную смесь выдерживали в течение 1 ч при 0°C, получая раствор розового цвета, который фильтровали. Фильтрат (прозрачный раствор) упаривали, остаток промывали деионизованной водой (30 мл) и сушили в вакууме с получением комплекса **146c** в виде белого порошка. $T_{пл}$ 215°C. Выход: 0.0416 г (64%). ЯМР ^1H (300 МГц, ацетон- d_6 , 25-30°C): 7.31, 8.12 (m, Ph). ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.49 МГц, ацетон- d_6 , 25-30°C): 23.4 ($J_{\text{P-Se}} = 608$ Гц). ЯМР $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ (57.24 МГц, ацетон- d_6 , -50°C): -16.7 м.д. (d, $J_{\text{Se-P}} = 634$ Гц). ESI-MS: m/z 1430.6, $[\text{M} - \text{L}]^+$. Расчитано для $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{P}_4\text{Hg}_2\text{Se}_8$: С, 32.49; Н, 2.27%. Найдено: С, 32.43; Н, 2.41%.

5.7.3.6. Синтез халькоген-центрированных диселенофосфинатных $\text{Zn}(\text{II})$ кластеров



5.7.3.6.1. Синтез кластера $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-Se})\{\text{Se}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2\}_6]$

К раствору бис(2-фенилэтил)диселенофосфината диэтиламмония (**144d**) (50 мг, 0.106 ммоль) в CH_2Cl_2 (20 мл), добавлялся ZnBr_2 (12 мг, 0.053 ммоль) и суспензию перемешивали 4 ч при $T_{комн.}$ Полученную смесь фильтровали, из фильтрата удаляли растворитель под уменьшенным давлением, получали порошок белого цвета. Последний промывали деионизированной водой (3×20 мл), сушили в вакууме (1 мм.рт.ст.) и получали кластер **147a** в виде белого порошка, $T_{пл}$ 212°C. Выход (рассчитан на источник Zn): 0.023 г (63%). Расчитано для $\text{C}_{96}\text{H}_{108}\text{P}_6\text{Se}_{13}\text{Zn}_4$: С, 42.15; Н, 3.98; Р, 6.79%. Найдено: С, 42.01; Н, 4.10; Р, 6.54%. ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3): 2.89 (м, 24Н, CH_2P), 3.04 (м, 24Н, CH_2Ph), 7.19 (м, 60Н, Ph). ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.49 МГц, CDCl_3): 32.6 ($J_{\text{PSe}} = 544$ Гц). ЯМР ^{77}Se (57.24 МГц, CDCl_3): -52.3 (d, $J_{\text{PSe}} = 530$ Гц, PSe_2), -1095.9 (с, Zn_4Se). ESI-MS (m/z) $[\text{M-L}]^+$ (расч.): 2332.5 (2334.1).

5.7.3.6.2. Синтез кластера $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-S})\{\text{Se}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_2\}_6]$

К раствору диселенофосфината **144d** (50 мг, 0.106 ммоль) в метаноле (30 мл), последовательно добавляли ZnBr_2 (12 мг, 0.053 ммоль) и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (9 мг, 0.057 ммоль). Суспензию перемешивали

4 ч при 45°C. Полученную смесь фильтровали, из фильтрата удаляли растворитель под уменьшенным давлением, получали порошок розового цвета. Последний промывали деионизированной водой (3×20 мл), сушили в вакууме (1 мм.рт.ст.) и получали кластер **147b** в виде светло-розового порошка, $T_{пл}$ 210°C. Выход (рассчитан на источник Zn): 27 мг (76%). Вычислено для $C_{96}H_{108}P_6SSe_{12}Zn_4$, % : C, 42.88; H, 4.05; S, 1.19. Найдено, %: C, 42.65; H, 4.26; S, 1.48. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $CDCl_3$): 2.78 (м, 24H, CH_2P), 2.98 (м, 24H, CH_2Ph), 7.21 (м, 60H, Ph). Спектр ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ (121.49 МГц, $CDCl_3$): 31.6 ($J_{PSe} = 522$ Гц). Спектр ЯМР ^{77}Se (57.24 МГц, $CDCl_3$): -52.3 (d, $J_{PSe} = 528$ Гц). ESI-MS (m/z) $[M-L]^+$ (расч.): 2283.6 (2290.4).

5.7.3.6.3. Синтез комплекса $[-ZnBr(OC_5H_5N)Se_2P(CH_2CH_2Ph)_2]_n$

К раствору диселенофосфината **144d** (50 мг, 0.106 ммоль) в ацетоне (30 мл), последовательно добавляли $ZnBr_2$ (12 мг, 0.053 ммоль) и N-окись пиридина (5 мг, 0.053 ммоль) и полученную суспензию перемешивали 4 ч при $T_{комн.}$ Полученную смесь фильтровали, из фильтрата удаляли растворитель под уменьшенным давлением. Остаток промывали деионизированной водой (3×20 мл), сушили в вакууме (1 мм.рт.ст.) и получали полимерный комплекс **147c** в виде белого порошка, $T_{пл}$ 116°C. Выход (рассчитан на источник Zn): 28 мг (84%). Вычислено для $C_{21}H_{23}BrNOPSe_2Zn$, %: C, 39.43; H, 3.62. Найдено, %: C, 39.45; H, 3.83. Спектр ЯМР 1H (300 МГц, $CDCl_3$): 2.78 (м, 4H, CH_2P), 2.95 (м, 4H, CH_2Ph), 7.21 (м, 10H, Ph). Спектр ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ (121.49 МГц, $CDCl_3$): 28.1 ($J_{PSe} = 532$ Гц). Спектр ЯМР ^{77}Se (57.24 МГц, $CDCl_3$): -43.1 (d, $J_{PSe} = 532$ Гц).

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 высокорекционноспособный трис(4-винилбензил)фосфиноксид.
 - На основе реакции 2-пиколилхлорида с красным фосфором, протекающей в системе КОН/ H_2O /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 C_{60} 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 $\lambda_{max} = 650$ нм.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- Å – angstrom(s) (ангстрэм)
 abs. - absolute
 Ac – acetyl (ацетил)
 асас – acetylacetonate (ацетилацетонат)
 асг – 9-acridine (акридиновый остаток в 9 положении)
 Ad – 1-adamantyl (адамантильный фрагмент)
 add. – additive (добавка)
 AIBN – 2,2'-azobis(isobutyronitrile) or VAZO-64, азобис(изобутиронитрил)
 All – allyl (CH₂=CHCH₂), аллильная группа
 Alk – alkyl (алкил, алкильная группа)
 anhyd. – anhydrous (безводный)
 Am – amyl (амил, пентил)
 amorp – amorphous (аморфный)
 AMVN – 2,2'-diazobis(2,4-dimethylvaleronitrile)
 Ant – anthracenyl (антраценильный фрагмент)
 aq. – aqueous (водный раствор)
 Ar – aryl (арильный фрагмент) or Argon (аргон)
 Az – azolyl (азолил)
 B: - base (основание)
 BIm – benzimidazole ring (бензимидазольное кольцо)
 Bn – benzyl, бензильная группа (PhCH₂)
 bp – boiling point (температура кипения в °C)
 bpy – 2,2'-bipyridyl
 br – broad (spectral, широкий)
 Bu – butyl (бутил)
 Bz – benzoyl, (бензоильный фрагмент, PhCO)
 c – cyclo (обычно стоит перед остатком группы)
 ca. – (circa) приблизительно, около
 cat. – catalyst (катализатор) or catalyzed (катализируемый)
 cc – цис,цис-изомер
 Cet – cetyl (цетил, гексадецил), *n*-C₁₆H₃₃,
 cf. – compare (сравни)
 Cg[X(1)Y(2)] – центроид между атомами X(1) и Y(2) в РСА структуре
 col - colorless
 concd – concentrated (концентрированный)
 COSY – корреляционная ЯМР спектроскопия
 COSY DQF – COSY ЯМР спектроскопия с двухквантовой фильтрацией
 Ch – chalcogen (халькоген)
 cod – 1,5-cyclooctadiene (1,5-циклооктадиен), CAS №11-78-4
 compd – compound (вещество)
 concd – concentrated (концентрированный)
 conv. – conversion (конверсия)
 Cp – cyclopentadienyl (циклопентадиенильный фрагмент) C₅H₅
 Cp* – pentamethylcyclopentadienyl (C₅Me₅)
 c-Pe – cyclopentyl (циклопентильный фрагмент) C₅H₉
 18-crown-6-cyclooctadecane ([-CH₂CH₂-O-]₆)
 ct – цис,транс-изомер

- СТАВ – cetyltrimethylammonium bromide (цетримониум бромид, цетилтриметиламмония бромид), $[C_{16}H_{37}NMe_3]Br$, CAS 57-09-0
- CV – cyclic voltammetry (циклическая вольтамперометрия)
- Су – cyclohexyl (циклогексильный фрагмент)
- Сур – Cyclopentyl (циклопентильный фрагмент)
- d- days (дни)
- dba – Dibenzylideneacetone (добензилиденацетон)
- DBP – dibenzoyl peroxide
- DCE – 1,2-dichloroethane (1,2-дихлорэтан), $(CH_2)_2Cl_2$, $T_{кип} \sim 84^\circ C$
- DCM - dichloromethane (дихлорметан), CH_2Cl_2 , $T_{кип} \sim 40^\circ C$
- DDQ – 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone
- dec. – decompose, decomposition (разлагается)
- Dec- decyl (децил), $n-C_{10}H_{21}$
- DIBALH – diisobutylaluminium hydride
- diglyme – diethyleneglycoldimethylether
- dil. - dilute, diluted (разбавление, разбавленный)
- DIPA – diisopropylamine, iPr_2NH , диизопропиламин
- Dipp - 2,6-diisopropylphenyl ($2,6-iPr_2C_6H_3$)
- Дiox – dioxane (1,4-диоксан)
- DMA -N,N-Dimethylacetamide (диметилацетамид), $T_{кип} = 165^\circ C$
- DME – 1,2-dimethoxyethane, 1,2-диметоксиэтан, $T_{кип} = 85^\circ C$
- DMF – N,N-dimethylformamide (диметилформаид), $T_{кип} = 153^\circ C$
- DMSO – dimethylsulfoxide (диметилсульфоксид), $T_{кип} = 189^\circ C$
- Dodec – dodecyl (додецил), $n-C_{12}H_{25}$
- Dppb - 1,4-Bis(diphenylphosphino)butane, 1,4-бис(дифенилфосфино)бутан
- Dppe - Bis(diphenylphosphino)ethane, 1,2-бис(дифенилфосфино)этан
- Dppf - 1,10-Bis(diphenylphosphino)ferrocene, 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен
- Dppp - 1,3-бис(дифенилфосфино)пропан
- DTBP – di-*t*-butyl peroxide, $(tBuO)_2$,
- DR-T – Davy-reagent *p*-tolyl (реагент Дэви), CAS 114234-09-2
- E – element (элемент)
- EA – elemental analysis (элементный анализ) *или* Ethyl Acetate (этилацетат)
- EDG – electron donating group(s) (электронодонорная группа)
- EDA – ethylenediamine (растворитель)
- e.g.* - for example (например)
- ELP – electron lone pair (НЭП, неподеленная электронная пара)
- en – ethylenediamine (лиганд)
- EPR – electron paramagnetic resonance (Электронный парамагнитный резонанс)
- E_{red} – reduction potential (потенциал восстановления)
- ESI-MS - Electrospray Ionization Mass Spectroscopy (Масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением)
- EWG – electron-withdrawing group(s) (электроноакцепторная группа)
- EXSY – обменная ЯМР спектроскопия
- eq – equation
- equiv. – equivalent(s)
- exs – excess (избыток)
- Fc- ferrocenyl, (ферроценильный фрагмент)

- FG – functional group(s) (функциональная группа)
- FRI – Free Radical Initiator (инициатор радикальных реакций)
- Fr - полуфераценовый фрагмент с двумя карбонилами $\text{CrFe}(\text{CO})_2$
- fpc* – цикл «замораживание-откачка», способ дегазации растворителя с использованием техники Шленка
- Fur (Fu) – furyl (фурильная группа), $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$
- g – grams (граммы)
- (g) - gas, gaseous (газ, газообразный)
- GC – gas chromatography (газовая хроматография)
- GLC - gas-liquid chromatography (газо-жидкостная хроматография)
- h – hour(s) часы
- Hal (Hlg) – halogen substituent (F, Cl, Br, I) (галоген)
- Het – hetaryl, (гетарильный фрагмент)
- Hex - hexyl (гексильный фрагмент)
- Hg – измеряемое давление в мм.рт.ст.
- HMBC – heteronuclear multiple bond correlation (гетероядерная корреляционная спектроскопия ^1H - ^{13}C через 2-3 связи)
- HMBG –heptamethyl biguanide
- HMDS – hexamethyldisilazane (гексаметилдисилазан), $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$
- HMPA – hexamethylphosphoric triamide, гексаметапол (ГМФТА), $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$, $T_{\text{кип}} \sim 233^\circ\text{C}$
- HMPT - hexamethylphosphorous triamide, $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}$, tris(dimethylamino)phosphine (CAS 1608-26-0), $T_{\text{кип}} \sim 48\text{-}50^\circ\text{C}/12\text{ mmHg}$.
- HMQS – heteronuclear multiple quantum correlation (гетероядерная корреляционная спектроскопия ^1H - ^{13}C через 1 связь)
- НОМО – highest occupied molecular orbital (высшая занятая молекулярная орбиталь)
- HPLC – high-performance liquid chromatography (ВЭЖХ- высокоэффективная жидкостная хроматография)
- Hpt - heptyl (гептил)
- HWE – Horner-Wadsworth-Emmons reaction (реакция Хорнера-Уодсворта-Эммонса)
- Im – Imidazole (имидазольный фрагмент)
- IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry (ЮПАК)
- iJ – константа спин-спинового взаимодействия через i связей
- JohnPhos - 1,10-biphenyl-2-yl-di-tert-butylphosphine (CAS N 224311-51-7)
- k^i – лиганд, связанный i своими атомами с координирующим центром
- L – ligand (органический лиганд)
- LA – Lewis acid (кислота Льюиса)
- LAN – lithium aluminium hydride (литийаллюминийгидрид), LiAlH_4 ,
- LB – Lewis base (основание Льюиса)
- LD₅₀ - lethal dose for 50% of the test animals (полулетальная доза)
- LED - Light-emitting diode, (светодиодное излучение)
- lit. – literature value
- LP – lone pair of electrons (одинокая электронная пара НЭП)
- LR – Lawesson reagent (реагент Лоусона), CAS 19172-47-5
- LUMO - lowest unoccupied molecular orbital (низшая свободная молекулярная орбиталь)
- M – metal (металл, не щелочной)
- M^a –metal alkaline (щелочной металл)
- MALDI – matrix-assisted laser desorption ionization (метод матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации)
- μ_i – мостиковый лиганд, связанный с i атомами металлов

max. - maximum
 Men - menthyl
 Mes – mesityl *or* mesithyl (2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$, 2,4,6-триметилфенильный остаток)
 Mes* - supermesityl (2,4,6-трис-*трет*-бутилфенильный остаток), (2,4,6- $^t\text{BuC}_6\text{H}_2$)
 min – minutes (минуты)
 min. - minimum
 mol – mole(s)
 mp – melting point (температура плавления)
 MS – mass spectrometry, mass spectrum (масс-спектроскопия, масс-спектр)
 Ms – mesyl (methylsulfonyl), мезильная группа, MeSO_2
 MTBE – methyl *tert*-butyl ether (метил-трет-бутиловый эфир), $T_{\text{кип}} \sim 55^\circ\text{C}$
 MW – microwave irradiation (микроволновое излучение)
 N – yield (выход целевого соединения)
 nbe - norbornene
 neat – без растворителя и катализатора, реагенты в чистом виде.
 NMP – N-methyl-2-pyrrolidone (метилпирролидон), $T_{\text{кип}} \sim 202^\circ\text{C}$
 Np – naphthyl (нафтильный фрагмент)
 no. – number
 NOESY – ЯМР спектроскопия, основанная на эффекте Оверхаузера
 NPs – nanoparticles (наночастицы)
 Nu – nucleophile (нуклеофил)
 obsd – observed (наблюдаемый)
 Oct – n-octyl, (n-октильный фрагмент)
 OLEDs - Organic light emitting diodes
 Overnight – перемешивание всю ночь (~ 8-12 ч)
 PBN - α -фенил-N-*трет*-бутилнитрон
 PE – petroleum ether (петролейный эфир)
 Pnt = Pent – pentyl (пентильный фрагмент, C_5H_{11})
 Ph – phenyl substituent ($-\text{C}_6\text{H}_5$, фенильный фрагмент)
 Pic – picolyl, пиколильная группа, (2- PyCH_2)
 PPA- polyphosphoric acid
 ppm – parts per million (частей на миллион)
 P.S. – post scriptum (постскрипtum) – любая дополнительная информация
 PTC – phase transfer conditions (условия межфазного катализа)
 PTC* - phase transfer catalyst (катализатор межфазного переноса)
 Pw – powder (порошковый)
 Py – pyridyl ring (пиридильное кольцо)
 Pyr – pyrrole ring (пиррольное кольцо)
 Pz – pyrazolyl ring (пиразольное кольцо)
 Q – heteroatom (гетероатом)
 Qu = quinoline (хинолиновый остаток)
 R – any radical (органический радикал)
 $r_{\text{X} \dots \text{Y}}$ – короткий контакт между атомами X и Y (межмолекулярное расстояние)
 Rс – ruthenocene (рутеноцен)
 redox – reduction-oxidation
 ref. - refer, reference (ссылка)
 reflux – кипячение с обратным холодильником
 rt – room temperature
 (s) – solid (твёрдый)

- SEM – scanning electron microscopy (СЭМ –сканирующий электронный микроскоп)
 SET – single electron transfer (одноэлектронный перенос)
 S_NAr – нуклеофильное ароматическое замещение
 $S_{RN}1$ – monomolecular radical nucleophilic substitution (радикально-нуклеофильное замещение 1 порядка)
 Solv. – solvent (органический растворитель)
 SSP – single source precursors
 T – температура, °C
 t – время, мин (ч)
 TBAB - tetra-*n*-butylammonium bromide
 TBAC – tetra-*n*-butylammonium chloride
tc – транс,цис-изомер
 tcep – tricyanoethylphosphine, $P(CH_2CH_2CN)_3$
 ТЕВАС – benzyltriethylammonium chloride (бензилтриэтиламмоний хлорид), CAS 56-37-1
 Tetraphos – $[P(CH_2CH_2PPh_2)_3]$
 Tf – triflyl (trifluoromethanesulfonyl), трифторметансульфонат (трифлатная группа, CF_3SO_3)
 TFA – trifluoroacetic acid
 Th – thienyl (тиенил, тиенильный фрагмент)
 THF –tetrahydrofuran (тетрагидрофуран, ТГФ)
 Tipp (Trip) – 2,4,6-triisopropylphenyl (триизопропилфенильный остаток, 2,4,6- iPr_3C_6H_2)
 TM – transition metal (переходный металл)
 TMEDA – tetramethylethylenediamine (тетраметилендиамин, $[Me_2NCH_2]_2$), CAS 110-18-9
 TMS – trimethylsilane (Me_3Si), триметилсилильная группа
 TLC – thin-layer chromatography (тонкослойная хроматография)
 TOF – time-of-flight (время пролета)
 Tol – tolyl (толильный фрагмент)
 Triphos – $[MeC(CH_2PPh_2)_3]$
 Ts – tosyl (p-toluenesulfonyl), тозилльная группа, p-Tol-SO₃
tt – транс,транс-изомер
 US – ультразвуковое воздействие
 UV –ultraviolet (УФ - ультрафиолет)
 VAZO-88 - 1,1'-Azobis(cyclohexanecarbonitrile), ACHN, CAS Number 2094-98-6
 visc. – viscous (вязкий)
 v/v – volume per unit volume (volume-to-volume ratio)
 VT – variable temperature
 w/w – weight per unit weight (weight-to-weight ratio)
 WR – Woollins' reagent (реагент Вулинза), CAS 122039-27-4
 wt – weight (вес)
 X – любой, какой-либо заместитель, обозначенный в схеме
 Xantphos – 9,9-dimethyl-4,5-bis(diphenylphosphino)xanthene,
 XPD - X-ray powder diffraction (РФА, рентгено-фазовый анализ)
 Xyl- xylene (м-ксилильный фрагмент) 2,6- $Me_2C_6H_3$, или ксилольный остаток)
 ГМФТА – гексаметилфосфортриамид, $[(CH_3)_2N]_3PO$
 ДВС – дивинилсульфид, $S(CH=CH_2)_2$
 ДМСО – диметилсульфоксид, $(CH_3)_2SO$
 ДМФА – диметилформамид, $(CH_3)_2NCONH_2$
 ДОФ - диоктилфталат
 РСЭДМА - рентгеноспектральный энергодисперсионный микроанализ
 ПА(К)Р - полярный апротонный (комплексообразующий) растворитель

ПВХ - поливинилхлорид

МВИ – микроволновое излучение

МИК – минимальная ингибирующая концентрация

МФК (РТС) – межфазный катализ

МФКат.(РТС*) – катализатор межфазного переноса

РСА - рентгеноструктурный анализ

ТЭБАХ – триэтилбензиламмонийхлорид

ФОС – фосфорорганическое(ие) соединение(я)

э -экстракция, экстрагент

ЭА – элементный анализ

ЯМР - ядерный магнитный резонанс

& - от/and (и/или)

[] – прекурсор металла, используемый чаще всего в комплексном виде

Δ - термический конвекционный нагрев

() - с участием реагента *или* без него

⦿ - lone pair (НЭП – неподеленная пара электронов)

$R_3^2(10)$ – кольцевой мотив – нижнее число (число атомов-доноров), верхнее (число атомов-акцепторов), в скобках (общее число атомов включая водородные связи, участвующих в кольцевом мотиве)

λ – wavelength in nanometers

δ – *chemical shift*

Ψ_n – торсионный (двугранный) угол (в РСА структурах)

– (в *таблицах*) - не обнаружен (*или* не образуется)

Качественные характеристики полос поглощения в ИК спектре:

сл – слабый, ср – средний, с – сильный, ос – очень сильный, пл - плечо

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Таблица 40. Основные кристаллографические параметры некоторых синтезированных соединений

Соединение	20	Np ₃ P·DMSO	145a	145e	145b	145c	145d
Формула	C ₁₈ H ₁₈ N ₃ OP	C ₃₂ H ₂₇ O _{1.24} PS	C ₉₆ H ₁₀₈ Cu ₈ F ₁₂ P ₈ Se ₁₂	C ₉₆ H ₁₀₉ Cu ₈ F ₆ P ₇ Se ₁₂	C ₉₆ H ₁₀₈ Cu ₈ P ₆ Se ₁₃	C ₉₆ H ₁₀₈ ClCu ₈ F ₆ P ₇ Se ₁₂	C ₉₆ H ₁₀₈ BrCu ₈ F ₆ P ₇ Se ₁₂
M	323.32	494.38	3193.42	3049.46	2982.44	3083.90	3128.36
T[K]	100(2)		296(2)	296(2)	296(2)	296(2)	296(2)
Сингония	тригональная	тригональная	тригональная	триклинная	триклинная	триклинная	триклинная
Пространственная группа	<i>R</i> 3	<i>R</i> 3	<i>R</i> 3	<i>P</i> 1	<i>P</i> 1	<i>P</i> 1	<i>P</i> 1
<i>a</i> [Å]	16.3086(7)	12.774(2)	15.5760(18)	12.7457(4)	12.861(3)	12.8257(9)	12.8724(16)
<i>b</i> [Å]	16.3086(7)	12.774(2)	15.5760(18)	15.5865(5)	15.607(3)	15.6496(11)	15.6710(19)
<i>c</i> [Å]	5.2997(2)	28.713(4)	42.647(5)	15.9682(5)	16.085(3)	16.0142(11)	16.038(2)
α [°]	90	90	90	63.0140(10)	61.430(9)	64.618(2)	64.049(3)
β [°]	90	90	90	83.372(2)	83.800(10)	84.645(2)	84.080(3)
γ [°]	120	120	120	76.689(2)	77.498(10)	77.075(2)	76.822(2)
<i>V</i> [Å ³]	1220.7(1)	4057.5(11)	8960.4(18)	2750.69	2768.2	2830.46	2832.4(6)
Z	3	6	3	1	1	1	1
ρ_{calcd} [г/см ⁻³]	1.319	1.21	1.775	1.841	1.789	1.809	1.834
μ [мм ⁻¹]	0.177	0.202	5.217	5.639	5.906	5.504	5.829
Общее число отражений	5117	2191	18209	43309	48905	25157	23617
Число независимых отражений	1576	2020	3803	9509	9708	9975	9967
Число уточняемых параметров	70	199	223	554	433	370	382
<i>R</i> -фактор	0.0496	0.031	0.0735	0.1357	0.037	0.0862	0.1009
№ депозита CCDC	1554643	720574	865369	865370	865372	865371	890915

Продолжение таблицы

Соединение	146a	146b	146c	147a	147b	147c	150b
Формула	$C_{48}H_{40}P_4Zn_2Se_8$	$C_{48}H_{40}P_4Cd_2Se_8$	$C_{48}H_{40}P_4Hg_2Se_8$	$C_{102}H_{120}O_2P_6Se_{13}Zn_4$	$C_{98}H_{110}Cl_6P_6SSe_{12}Zn_4$	$C_{21}H_{23}BrNOPSe_2Zn$	$C_{26}H_{38}Cl_8Fe_2Ga_2O_8P_2Se_3$
M	1503.10	1597.16	1773.54	2851.76	2927.44	639.57	1312.16
T[K]	296(2)	296(2)	296(2)	296(2)	100(2)	296(2)	296(2)
Сингония	триклинная	триклинная	триклинная	триклинная	триклинная	Орторомбическая	Орторомбическая
Пространственная группа	P-1	P-1	P-1	$P(-)1$	$P(-)1$	$Fbca$	$Fna2_1$
a [Å]	9.3961(5)	9.3779(5)	9.3683(4)	13.1047(6)	12.9474(8)	15.2202(4)	22.5285(8)
b [Å]	10.6864(6)	10.7868(6)	10.9837(4)	15.5876(7)	15.5311(10)	13.8725(4)	13.9131(5)
c [Å]	13.7465(8)	14.0128(8)	13.4591(5)	16.0665(8)	15.8464(10)	22.3548(7)	15.3894(5)
α [°]	93.573(1)	93.6480(10)	88.6210(10)	61.479(2)	61.5990(10)	90	90
β [°]	104.104(1)	103.3110(10)	78.5640(10)	84.459(2)	83.5380(10)	90	90
γ [°]	103.767(1)	104.3910(10)	74.5970(10)	76.992(2)	76.8810(10)	90	90
V [Å ³]	1289.58(12)	1325.11(13)	1308.07(9)	2809.4(2)	2729.8(3)	4720.0(2)	4823.7(3)
Z	1	1	1	1	1	8	4
ρ_{calcd} [г/см ⁻³]	1.935	2.001	2.251	1.686	1.781	1.800	1.807
μ [мм ⁻¹]	6.732	6.449	11.582	5.184	5.166	5.898	4.506
Общее число отражений	12975	13335	13203	45436	15895	29857	48598
Число независимых отражений	5288	5410	5362	9877	9481	4824	10945
Число уточняемых параметров	274	280	280	558	530	253	460
R-фактор	0.0587	0.0430	0.0408	0.0951	0.0878	0.0363	0.0850
№ депозита CCDC	957296	957297	957298	1036802	1036803	1036804	858704

Продолжение таблицы

Соединение	151a	152a	148a	148b	148c	148d	148e	148f
Формула	$C_{26}H_{38}Cl_8Fe_2In_2O_8P_2Se_2$	$C_{18}H_{42}GaO_6P_3Se_6$	$C_{48}H_{54}P_3SbSe_6$	$C_{36}H_{30}P_3SbSe_6$	$C_{48}H_{54}BiP_3Se_6$	$C_{36}H_{30}BiP_3Se_6$	$C_{48}H_{54}CrP_3Se_6$	$C_{36}H_{30}CrP_3Se_6$
M	1323.29	990.91	1319.33	1151.065	1406.56	1238.285	1249.620	1081.301
T[K]	296(2)	296(2)	296(2)	296(2)	296(2)	296(2)	296(2)	293(2)
Сингония	моноклинная	моноклинная	триклинная	моноклинная	триклинная	триклинная	триклинная	Орторомбич.
Пространственная группа	C2/c	C2/c	P(-)1	P2 _{1/n}	P(-)1	P(-)1	P(-)1	Pbca
a [Å]	15.751(3)	30.363 (2)	12.1202(6)	12.6994(12)	12.106(3)	6.8290(2)	12.8566(6)	23.7980(18)
b [Å]	13.084(3)	13.7567 (9)	14.8299(7)	24.812(2)	14.889(5)	14.7112(5)	13.9165(6)	18.4100(14)
c [Å]	23.041(5)	20.6389 (14)	16.6695(12)	12.9242(12)	16.776(8)	20.3894(7)	15.7773(12)	18.0575(13)
α [°]	90	90	104.1620(10)	90.00	104.74(2)	73.3690(10)	98.0470(10)	90,0
β [°]	95.024(5)	119.802 (2)	100.9070(10)	105.127(2)	100.70(2)	89.6690(10)	95.5640(10)	90,0
γ [°]	90	90	108.7500(10)	90.00	108.690(16)	85.1200(10)	114.8200(10)	90,0
V [Å ³]	4730.2(18)	7480.7 (9)	2631.3(3)	3931.27	2649.64	1955.2	2498.51	7911.37
Z	8	8	2	4	2	2	2	8
ρ_{calcd} [г/см ⁻³]	1.858	1.760	1.665	1.945	1.736	2.103	1.661	1.816
μ [мм ⁻¹]	3.660	6.729	4.796	6.404	7.569	10.242	4.727	5.956
Общее число отражений	31188	7366	26270	44883	14220	25948	33635	48688
Число независимых отражений	5676	4358	10776	9785	9103	8001	15256	6974
Число уточняемых параметров	244	276	493	415	511	415	523	415
R-фактор	0.0880	0.1044	0.0599	0,0719	0.0843	0.0388	0.0794	0.0920
№ депозита CCDC	858705	858706	949226	949227	949228	949229	949230	949231

Продолжение таблицы

Соединение	138a	138b	139
Формула	C ₃₉ H ₃₃ ClNPPd	C ₄₃ H ₃₇ ClFeNPPd	C ₄₃ H ₃₁ Cl ₂ CuIN ₂ P
M	688.48	796.41	868.01
T[K]	200(2)	200(2)	296(2)
Сингония	моноклинная	триклинная	моноклинная
Пространственная группа	P2 _{1/n}	P(-)1	P2 _{1/n}
a [Å]	11.9065(4)	10.6331(5)	11.6998(6)
b [Å]	21.1987(7)	11.0226(6)	16.7815(7)
c [Å]	13.8677(4)	16.0946(8)	19.4679(9)
α [°]	90	81.546(2)	90
β [°]	96.5350(10)	82.073(2)	102.165(2)
γ [°]	90	70.604(2)	90
V [Å ³]	3477.50(19)	1751.92(15)	3736.5(3)
Z	4	2	4
ρ _{calc.} [г/см ⁻³]	1.315	1.510	1.543
μ [мм ⁻¹]	0.683	1.082	1.630
Общее число отражений	72572	25936	55071
Число независимых отражений	8766	7599	8449
Число уточняемых параметров	390	435	451
R-фактор	0.0377	0.0856	0.0626
№ депозита CCDC	1516158	1516159	1516160

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ РЕАГЕНТЫ⁵⁵П2.1. Фосфин (PH₃)

Фосфин (CAS 7803-51-2) – бесцветный, горючий, высокотоксичный газ со своеобразным неприятным запахом (протухшей рыбы и прелым чесноком, или промышленного карбида), который придают ему примеси дифосфина и других высших фосфинов.^[46] Чистый фосфин не имеет запаха. Фосфин способен к самовозгоранию при контакте с кислородом воздуха при температуре 150°C. При наличии следов дифосфина и также высших фосфинов в концентрации 0,2% фосфин самопроизвольно воспламеняется в присутствии воздуха.^[42]

Таблица 41. Некоторые физические характеристики фосфина

Свойства	Символ	значение	Примечания
Химический сдвиг ЯМР ³¹ P, ppm	δ _P	-238 (C ₆ D ₆) -233,5 q. (DMSO-d ₆) ^[1656] -240 (HMPA) ^[1657] -241 (CD ₂ Cl ₂) ^[97] at 27°C -379 (CDCl ₃ , относительно Me ₃ PO) ^[762] -244, -245, -247 (THF) ^[762, 1658-1659] -266 (gas) ^[1660] -235 (in liq. at -93°C) ^[762] 352 (относительно P ₄ O ₆) ^[1661]	J _{PH} = 179- 220 Hz
Химический сдвиг ЯМР ¹ H, ppm	δ _H	2.28 (CCl ₄) 1.81 (CDCl ₃) ^[762] 1.548 (C ₆ H ₆) ^[762] 1.76 (THF-d ₈) ^[1659]	J _{PH} = 186- 189
T _{пл} , °C	mp	-133,8 ^[42] ; -134,74 ^[1662]	
T _{кип} , °C	bp	-87,8 (760Hg); -119.2 (100Hg); -69 (2 атм); -43 (5 атм); -19 (10 атм); 7 (20 атм); 33 (40 атм); 50 (60 атм)	[1663] [1662]
T _{возгонки} при давлении насыщ. пара, °C		-172 (0.1Hg); -159.3 (1Hg); -142.7 (10Hg)	[1662]
Изменение объема, см ³ /моль	ΔV	2,25 (при 1 атм) ^[1662]	
Плотность, г/см ³	ρ	0.594-1.71·10 ⁻³ (-133÷-87°C) 0.746-0.8 (-90°C) 1.529 г/л (0°C) ^{760Hg} 1.390 г/л, ^[100] 1.492 ^[1664] ;	[1663] [100] [42]
Относительная плотность пара, г/см ³		1,17	
Давление паров, кПа при 20°C:		4186	
Энергия связи P-H,	E _{PH}	76.3, ккал/моль 320 кДж/моль ⁻¹	[1663] [100]
Дипольный момент, D	μ	0.55 [^[42, 1662]], 0.58	[100]
Диэлектрическая проницаемость,	ε	1,00146 (100°C, г, 760Hg); 1.00238 (16°C, г, 760Hg); 2.6 (-50°C, ж, давление);	

⁵⁵ Взято из различных литературных источников

		2,9 (15°C, ж, давление)	
Вязкость, мкпз	η	107 (0°C), 145 (100°C)	[1662]
Поверхностное натяжение сжиженного газа, дин/см	σ	22.78 (-106°C), 20,8 (-94°C)	[1662]
Критическая температура, °C	$t_{кр}$	51,3	[1662, 1664]
Критическое давление, атм	$p_{кр}$	64,5	[1662, 1664]
Удельная теплоемкость, кал/г·град	c_p	0,0094 (10°K), 0,0783 (25°K), 0,318 (50°K), 0,329 (100°K) 0,428ж(150°K), 0,238г(200°K), 0,261г (25°C, 298,15°K)	[1662]
Опасная конц.в воздухе, мг/л		0,01	
ПДК, мг/л (человек)		0,0001	[1665]
ПДК, мг/кг (крысы/перорально)	LD ₅₀	3,03	
Самая низкая смертельная концентрация, ppm	LC ₅₀	11	
Конц. самовоспламенения на воздухе, %		1,7-1,9	
Температура самовоспламенения, °C:		38	

Фосфин сильно отличается от аммиака. Химическая активность PH_3 выше, чем у NH_3 , он плохо растворим в воде, и как основание значительно слабее NH_3 . Последнее объясняется тем, что связи Н–Р поляризованы слабо и активность НЭП у фосфора ($3s^2$) ниже, чем у азота ($2s^2$) в NH_3 . Фосфин образует слабо или совсем не образует водородные связи. PH_3 является слабым основанием ($\text{pK}_b \sim 27\text{--}28$, H_2O) и очень слабой кислотой ($\text{pK}_a \sim 29$, H_2O).^[1666–1667] Эти небольшие константы указывают, что кислотные и основные свойства могут наблюдаться в особых условиях. Например, фосфин ведет себя как основание, когда растворяется в очень сильных кислотах. PH_3 термически очень стабилен и разрушается заметно только при $T > 550^\circ\text{C}$, однако на *silica-alumina* разрушается уже выше 375°C . Хотя в работе^[753, 1668] рассчитанная pK_a (PH_3 в сух. абс. ДМСО) = 24.1, очевидно, что вода гораздо более сильная кислота, чем PH_3 (NaPH_2 полностью разлагается водой^[1669]), и поскольку pK_a (H_2O) = 28.0 в ДМСО,^[1670] то pK_a (PH_3 во влажном ДМСО) не может быть меньше этой величины, и не больше pK_a (ДМСО) = 35.1, и вероятно составляет 29 как и в воде.^[1671] Например, в жидком аммиаке кислотность фосфина уже существенно возрастает ($\text{pK}_a \sim 16$).^[1671] такой р-р даже пропускает эл.ток. Так в жидком NH_3 можно получать фосфиды щелочных металлов^[52], а тогда как в нитрометане pK_a (PH_3) = $-13.5 \div -14$ ^[22, 42, 1666, 1672]. Известны pK_a (PH_2) = 38–42,^[1666] pK_a (HP^{2-}) = 42 (в NH_3),^[1658] и pK_a ($^+\text{PH}_4$, H_2O) = -14 ^[391].

П2.1.2. Система $\text{PH}_3/\text{KOH}/\text{DMSO}$

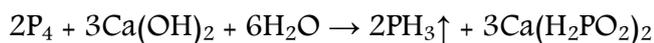
При добавлении сильного основания такого как $\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (порошок) к ДМСО мы получаем суперосновную суспензию KOH/DMSO ($S_{\text{KOH}} = 0.001$ моль/л^[1670]). В зависимости от принесенной воды в эту систему (но $<25\%$) pK_a такой системы варьируется от 20 до 32.^[1673] Так pK_a ($\text{KOH}/\text{DMSO}(99\%)$) $\approx 30\text{--}31$ ^[1674], а pK_a ($\text{KOBu}^t/\text{DMSO}$) $\sim 30\text{--}32$,^[1674–1676] где фосфин (\sim

на 50%) превращается в фосфид-анион (PH_2^-). Что скорее всего рКа (PH_3) в такой системе составляет 29.

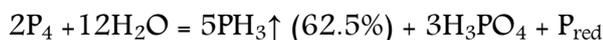
ЯМР ^{31}P (PH_2^-) в такой системе уже = -232 уш. сигнал.^[1656]

П2.1.3. Получение Фосфина

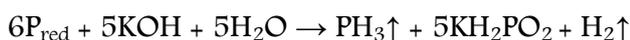
Мировое производство фосфина ~ 1500 т/год. Промышленные способы получения фосфина^[1677] основаны на взаимодействии белого фосфора с горячей щёлочью (CaOH)₂, Ba(OH)_2 , NaOH ,^[1663] например:



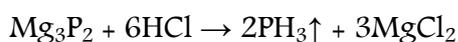
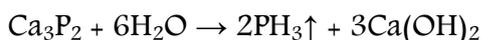
или в присутствии кислотного катализа при 280°C:



В присутствии амальгамы цинка или кадмия конц. кислоты могут из P_4 давать PH_3 при более низких температурах.^[1663] В лабораторной практике удобен способ получения из элементного фосфора и водной щелочи по методу Д.И. Менделеева.^[1678] В данной работе фосфин получали в виде фосфино-водородной смеси ($\sim 40\%$ H_2 по объему) путем щелочного гидролиза красного фосфора, где в качестве побочного продукта на начальном этапе получается гипофосфит калия, который, однако, может дальше разлагаться щёлочью до гидрофосфита или сам при хорошем нагревании диспропорционировать до гидрофосфата:

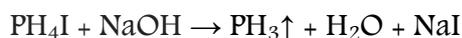
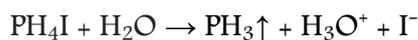


Также его можно получить воздействием воды или кислот на фосфиды металлов (Ca , Mg , Al , Zn , Sn):^[1667]



Приведены подробные методики получения PH_3 из фосфидов кальция^[1669] и алюминия.^[1667, 1679-1680]

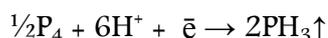
Разложение йодида фосфония:^[52, 1669]



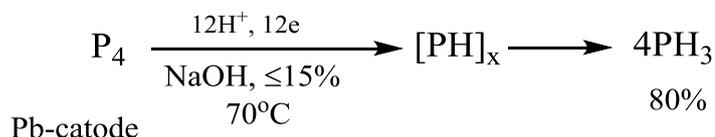
Разложение фосфористой кислоты при нагревании ее свыше 180°C:^[1681]



В последние годы появился электрохимический способ получения PH_3 из P_4 ^[9, 1682-1685]:



Однако как отмечают авторы,^[1683-1684] этот метод подходит только для белого фосфора. В щелочной среде на свинцовом катоде выход PH_3 достигает 80%!^[1686]



Из красного фосфора можно получать PH_3 путем гидрирования P_{red} и его паров атомарным водородом^[1687] или даже электролизом^[1688].

П2.1.4. Растворимость фосфина

Растворимость PH_3 в воде сравнительно мала, что следует из графика, где растворимость выражена в виде абсорбционного коэффициента растворимости Оствальда β (т.е. отношение объема газа, абсорбированного при каком-либо определенном давлении и температуре, к объему абсорбируемой жидкости). β = конц.растворенного вещ-ва в р-ре

Фосфин очень хорошо растворим в орг. растворителях, таких как эфир (особенно при $T < -30^\circ\text{C}$), монометилловый эфир диэтиленгликоля (метилкарбитол), фреон 11 (CFCl_3), умеренно в диглиме и особенно хорошо в неполярных. Поглощается древесным углем. Ниже приведены некоторые данные о растворимости PH_3 .

Таблица 42. Растворимость фосфина в различных растворителях

Растворитель	T, °C	Растворимость фосфина, S_{PH_3}		
		мг/100 мл р-ля	мл газа/100 мл р-ля	β (V/1V р-ля)
Вода	17	31.2	22-26 ^[100, 1667]	0.23-0.24 ^[1669]
	20	33	24-26 ^[42, 1663]	
	25			0.25 ^[27]

EtOH	18			0,5 ^[1667]
Этиленгликоль	19	112 ^[1689]		1,45 ^[1689]
Et ₂ O	18			2 ^[1667]
Этилацетоацетат (ацетоуксусный эфир)	22	388		2,23 ^[1689]
Анилин				2,8 ^[1689]
Циклогексанол	25		286 ^[1663, 1667]	
	26	417 ^[1689]		2,856 ^[1689]
Пропиленоксид	22,5	(299)		3,06
Уксусная кислота	20-21	478 (255) ^[1689]	319 ^[42, 100]	3,19 ^[1689]
Дибутилфталат	21,5			3,23 ^[1689]
Скипидарное масло	18			3,25 ^[1667]
CCl ₄	20-22	(561)	419 ^[42]	4,19 ^[1689]
Нитропропан	22,5	534		4,26 ^[1689]
пентан	21,5			4,33 ^[1689]
ПЭ 40/60	19			4,36
гексафторбензол	22,5			4,36
Ацетон	22,5	(449) ^[1689]		4,45 ^[1689]
Динониламин	21	(2016)		4,55 ^[1689]
Парафин жидкий	19			4,86
декалин	22			5,05 ^[1689]
1,2,3,4-тетрагидронафталин	22			5,34 ^[1689]
Додекан	20			5,35 ^[1689]
1,2-дихлорэтан	21	(598)		5,48 ^[1689]
изопропилбензол	21,5			5,68
Декан	21			5,73 ^[1689]
ПЭ 100/120	22,5			6,15
11% р-р Р ₄ в CS ₂	21			6,259 ^[1689]
ПЭ 80/100	23			6,42
ксилолы	21,5			6,52
Гексан	21,5			6,79 ^[1689]
Циклогексен	21			6,85 ^[1689]
Me ₂ O	22		445 ^[42]	
Гептан	21,5			7,12 ^[1689]
Толуол	22	1034 ^[1689]	715	7,15 ^[1689]
	40	660 ^[1689]		
	62	439 ^[1689]		
Бензол	22	1100	726 ^[42, 100]	7,26
Циклогексан	18,5-20			7,47 ^[1689]
ТГФ	22	833		7,49 ^[1689]
ПЭ 60/80	19			8,02
Этилцеллозольв	20		940 ^[1663]	9,4 ^[1689]
Нитробензол	20	473 ^[1689]	859 ^[1663]	8,59 ^[1689]
	22		306 ^[42]	8,4 ^[1689]
	22	(432)		(3,06) ^[1689]
	40	340 ^[1689]		
Сероуглерод	21	1500	1025 ^[42, 100]	10,25 ^[1689]
Фурфурол	20		1180 ^[1663]	11,8 ^[1689]
Триэтоксисилан	20		1230 ^[1663]	12,2 ^[1689]
Тетраэтоксисилан	20		1245 ^[1663]	12,45 ^[1689]
Силиконовая ж. 702-ДФ	20		1530 ^[1663]	
Трихлоруксусная к-та	20	2380	1590 ^[42, 100]	
Трифторуксусная к-та	20		1590	2,46 ^[1689]

	26		1590 ^[1667]	15.90 ^[1689]
Вазелиновое масло	20		1590 ^[1663]	15.9
Силикон 702-DF	20			15.3 ^[1689]
Силиконовая ж. ПФМС-4	20		1650 ^[1663]	
Хлорэкс 1,1'-Оксибис(2-хлорэтан)	20		2000 ^[1663]	20.0
Дидецилфталат	20		2350 ^[1663]	23.5 ^[1689]
	22			22.2 ^[1689]
Силиконовая ж. ВКЖ-94Б	20		2530 ^[1663]	25.3 ^[1689]

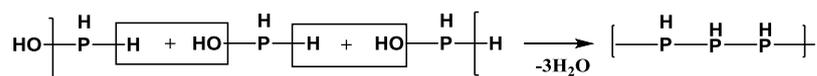
Примечание: 1 мл PH₃(г) ≈ 1,5 мг

Поскольку известно, что растворимость H₂ и N₂ в ДМСО ≈ 0,^[1670] то в принципе можно легко оценить растворимость PH₃, получаемого из элементарного фосфора в виде фосфино-водородной смеси, в ДМСО. Часто, получаемый PH₃ из элементарного фосфора или фосфидов некоторых металлов (Са, Ва, Zn) загрязнен дифосфином P₂H₄ или более низшими гидридами фосфора.^[1690] Дифосфин легко образуется из PH₃ особенно при температуре от -30 до 0°C. Дифосфин кипит при 52°C,^[42] 56-65°C и замерзает при -99°C, поэтому ранее его называли жидким фосфином.^[1691] Плотность при 12, 16 и 20°C = 1.02, 1.016 и 1.014 г/см³, n²⁰ = 1.66, E_{PH} = 46.8 ккал/моль. Дифосфин постепенно разлагается на фосфористый водород и твердые низшие гидриды желтого цвета (циклические, полициклические) уже выше 0°C, особенно под действием света.^[1677] Также он легко разлагается в присутствии следов кислот, при T выше -10°C.



Все эти низшие гидриды представляют собой аморфные, желтые, твердые вещества с примерным эмпирическим составом P₂H.^[1690] Высшие фосфины образуются одновременно, термически разрушаются на фосфор, фосфин и водород. Так при легком нагревании они теряют еще некоторую часть PH₃ с образованием аморфных, нерастворимых желто-оранжевых или красноватых твердых веществ с такими эмпирическими формулами как P₄H₂, P₅H₂, P₉H₂, P₁₂H₆ и т.д. (твердый фосфористый водород). Твердые высшие гидриды фосфора являются высокомолекулярными соединениями, во многих отношениях подобными органическим пластмассам и фосфатным стелам. Эти вещества растворяются только в жидком дифосфине и расплавленном фосфоре.

Следы дифосфина легко удалить из смеси с PH₃ пропуская ток загрязненного газа через охлаждающую смесь (при -90 ÷ -100°C).^[1663] Окись фосфина (H₃PO), которая также может образовываться при щелочном расщеплении элементарного фосфора, при T ниже -115°C уже полимеризуется в (PH)_x путем конденсации:^[1667]

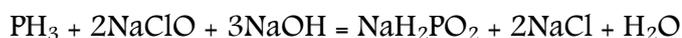
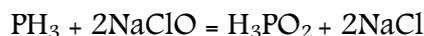


П2.1.5. Удаление фосфина

Поскольку фосфин способен реагировать с сильными минеральными кислотами как основание, то его можно поглощать в склянке с конц. H_2SO_4 или, где он превращается в соль – сульфат фосфония $(\text{PH}_4)_2\text{SO}_4$. Но при этом р.см. может сильно разогреваться и фосфин уже может восстанавливать H_2SO_4 до SO_2 .



Поскольку фосфин – сильный восстановитель, то для его поглощения можно использовать водные р-ры солей многих металлов (Cu, Ag, Cd и т.д.), которые превращаются в фосфиды металлов или восстанавливаются до металлов. На практике особенно удобным становится использовать 5% р-р медного купороса или ацетата меди. Водный р-р гипохлорита натрия (NaClO) практически мгновенно реагирует с фосфином, также водный р-р хлорамина прекрасно зарекомендовал себя. Можно использовать водную суспензию йода, который также быстро окисляет PH_3 до гипофосфористой к-ты.



Также водный кислый р-р KMnO_4 также хорошо поглощает фосфин по реакции:



Поскольку PH_3 очень плохо растворим в воде, в такие водные растворы можно добавлять водорастворимые органические соединения, которые хорошо растворяют и фосфин и соли металлов (например ДМСО, ДМФА, ГМФТА, CH_3COOH и т.д.). Предложены различные виды окислителей для фосфина.^[1692] Сушить фосфин можно от влаги пропуская через трубку набитую гранулами CaCl_2 , КОН, конц. H_3PO_4 . Также PH_3 хорошо поглощают молекулярные сита типа 5А.^[1693]

П2.1.6. Безопасность

Хранить фосфин можно в стальных баллонах в сжиженном состоянии под давлением. Иногда PH_3 хранят под низким давлением адсорбированном твердым носителем (цеолитами).

Компания Air Products&Chemicals GmbH нашла способ хранения PH_3 в субатмосферных системах (на основе ионных жидкостей, типа $[\text{bmim}][\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$), где PH_3 выступает в качестве основания Льюиса.^[1694] Из такого раствора PH_3 всегда можно регенерировать.

Фосфин очень ядовит, негативно воздействует на нервную систему, нарушает обмен веществ. ПДК = 0,1 мг/м³. Запах ощущается при концентрации 2-4 мг/м³, длительное вдыхание при концентрации 10 мг/м³ приводит к летальному исходу. Фосфин воздействует на центральную нервную систему и легкие и приводит к отеку легких. После тренировки быстро появляются такие симптомы, как вялость, рвота или стеснение в груди. Даже небольшая доза острой дозы фосфина может привести к хроническим неврологическим расстройствам. У людей это вызывает гипотензию, рвоту, отек легких и кому. Вдыхание в небольших количествах фосфина вызывает головокружение, шум в ушах, озноб, удушье, давление в груди, случайный сухой кашель, обморок и другие болезненные ощущения.

При первой помощи, пострадавшего следует вывести на свежий воздух, и если возможно дать ему дышать кислородом. Симптомы отека легких часто проявляются через несколько часов и обостряются при физической нагрузке. Поэтому требуется отдых и медицинское наблюдение. Должен рассматриваться вопрос о немедленном введении соответствующего средства врачом или лицом им уполномоченным.

П2.1.7. Анализ фосфина

Фосфин можно анализировать с помощью газового хроматографа (ГХ) с использованием детектора NPD в режиме фосфора или с помощью ГХ/МС. Массовый ион для его идентификации составляет 34. Он может быть идентифицирован также по его запаху и образованию кольца дыма и других химических реакций.

П2.2. Элементный фосфор

П2.2.1. Белый фосфор

П2.2.1.1. Физические свойства

Белый фосфор (CAS Reg. N 7723-14-0) является наиболее активной и термодинамически нестабильной твердой формой элементного фосфора. Чистый фосфор бесцветен и прозрачен, с сильным коэффициентом преломления света, внешне похожие на алмазы.^[1695] P_4 мягок и может быть разрезан ножом. На холоду он становится хрупким. Белый фосфор чрезвычайно огнеопасен (легко самовоспламеняется, особенно при мех.воздействии), он горит на воздухе

ослепительно белым пламенем, но его можно хранить под водой (в темной банке с притертой пробкой), с которой он в обычных условиях не реагирует, но при длительном хранении желтеет, поэтому его часто называют желтым фосфором. P_4 можно хранить под незамерзающим слоем р-ра $CaCl_2$ или $NaCl$, $ZnCl_2$ в темноте. Это технический белый фосфор – внешне похож на воск, по виду и строению подобно парафину. Белый фосфор обладает заметной летучестью даже при низких температурах (образует на воздухе белый туман), его пары в 4.3 раза тяжелее воздуха.^[1665] P_4 летуч с водяными парами. Белый фосфор очень ядовит!

Таблица 43. Некоторые физические характеристики белого фосфора

Свойства	Символ	значение	Примечания
Химический сдвиг ЯМР ^{31}P , ppm	δ_P	-450 (твердый) ^[1696] -553 (пары) ^[1660] -525 (EtOH/H ₂ O or THF) ^[414] -448 (CS ₂) ^[1657] 573 (относительно P ₄ O ₆) ^[1661] -519 (PhMe) ^[1697] -522 (DMSO-d ₆) ^[1698]	В растворах имеет сигнал ~ от -450 до -533
T _{пл} , °C	mp	44.1 (1 атм); 72.7 (1000 атм) 99.3 (2000 атм); 124.4 (3000 атм); 151.3 (4000 атм); 191.9 (6000 атм)	[1662]
T _{кип} , °C	bp	~280.5 ^[1699] ; 287 ^[1661] 275 (760Hg) ^[1662] ; 190 (100Hg); 123 (10Hg); 75 (1Hg)	
T _{возгонки} , °C		38 (0.1Hg); 9 (0.01Hg); -14 (0.001Hg); -35 (0.0001Hg)	[1662]
Плотность, г/см ³	ρ	1.82-1.8323	[1700]
Дипольный момент, D	μ	0 ^[1662]	
Диэлектрическая проницаемость,	ϵ	4,1 (20°C, 3.75 · 10 ⁶ Гц)	
Температура самовоспламенения, °C		30-60	[1700]
Динамическая вязкость, спз	η	1.70 (45°C), 1.60 (50°C), 1.45 (60°C), 1.32 (70°C), 1.21 (80°C)	[1662]
Поверхностное натяжение, дин/см	σ	69,7 (50°C), 66,95 (60°C)	[1662]
Изменение объема, см ³ /моль	ΔV	0,597 (при 1 атм) ^[1662]	
ПДК паров фосфора в воздухе,	LD ₅₀	0,0005 мг/м ³ 1 · 10 ⁻⁵ мг/мл	[1661]
Временно допустимая конц. в атм. воздухе), мг/м ³	ВДК	0,0005	
ПДК в питьевой воде, мг/дм ³		0,0001	
Самая низкая смертельная концентрация, г	LC ₅₀	0,05-0,15	
Смертельная доза при попадании внутрь, мг		50-150	
Конц. самовоспламенения на воздухе, %		1,7-1,9	
Температура самовоспламенения, °C		35-60	
Температура контактного воспл. °C		34-50	
Теплота сгорания, ккал/моль		710	
Теплоемкость, кал/(град*моль)		22,2	

П2.2.1.2. Растворимость

Белый фосфор практически не растворяется в воде, плохо растворяется в абсолютном спирте и ледяной уксусной кислоте, зато лучше растворим в эфире (1%), бензоле (3%), толуоле (3%), скипидаре (4%), оливковом масле (12.5 г/л при 25°C), ^[1701] соляровом масле (12 г/л при 20°C), ^[1701] других жирных маслах (2%), желчи (18 мг в 10 г желчи), ^[1665] и хорошо растворим в CHCl_3 (25 г/л при 25°C), ^[1665, 1701] CS_2 (>80%, ^[100, 1701] ~90% при 10°C^[1695]), PCl_3 , PBr_3 , POCl_3 , S_2Cl_2 , хинолине, жидких NH_3 и SO_2 .

Таблица 44. Растворимость белого фосфора в различных растворителях

	Т, °С	Растворимость белого фосфора, S_{P_4}			
		г/100 г р-ля ^[1702]	Вес. %	г/л ^[1701]	Мол. %
Вода	15	$3 \cdot 10^{-4}$	0.0003	0.0024	
	25			0.0041	
EtOH	18	0.312			
	20		0,312 ^[1695, 1703]		
	25			2.5	
DMFA	25	0.5			
Et ₂ O	0	0.43	0,432		
	5		0,62		
	10		0,84		
	15		0,89		
	20	1.04	1,02 ^[1695] (1,03 ^[1703])	7	
	25	1.39 ^[42]	1,37	9.8	
	30		1,72		
	35	2.00	1,96		
Уксусная к-та 96%	15	0.105	0,10 ^[1703]		
	20		1,0 ^[1695]		
гептан	0	0.86	0,85		
	25	1.49	1,47 (0,36 ^[1703])		
	33		1,90		
	40	2.16	2,18		
	42		2,20		
	46		2,33		
	50		2,55		
	63		3,16		
	71		3,58		
	78		3,69		
	84		4,31		
	100	5.66	5,35		
131		7,05			
CCl ₄	0	0.64	0,64		
	20		1,27 ^[1695]		
	25	1.27 ^[42]	1,25		
	33		1,56		
	40	1.82	1,79		
	45		1,92		

	51		2.14		
	59		2.50		
	72		3.08		
	91		3.94		
	100	4.55	4.35		
Ацетон	0	0.05			
	25	0.14			
	40	0.22			
ТГФ	50			23,5	
хлороформ	15,5		1,23 ^[1703]		
	25			25	
парафин	15	1.47	1.45		
Бензол	0	1.51	1,49		
	5		1,95		
	8		2,26		
	10		2,34		
	15		2,63		
	20	3.2	3,10-3.20 ^[1695]	26	
	25	3.7 ^[42]	3,57	28.6	
	30		4,39		
	35		4,91		
	40	5.75	5,44		
	45		5,75		
	50		6,36		
	55		6,85		
	60	7.90	7,32		
	65		7,75		
	70		8,57		
75		8,59			
81	10.03	9,11			
Олеиновая к-та	15		1,06		
Миндальное молоко	15		1,25		
Дибромбензол, вр 224°C	154,3				41
	159,4				49
	162				54
	163				61
	169				70
Сероуглерод, вр 46.3°C	-10	45.8	31.4		
	-5	72.3	41.95		
	-2,5		75.00		
	0	434	81.27		
	5	630	86.3		
	10	880	89.8 ^[1703]		
	20			1300	
Дибромэтан, вр 131.4°C	169,6				41
	165				44
	163				47
	162				63
	151,7				81
Фосфора трехокись, P ₂ O ₃ ,	25		1.67		
глицерин	15		0.25		
	20		0.17 ^[1695]		
Нафталин, вр 218°C	202.7				60

mp 80.3°C	201.6			74
	201.4			49
	200			75
	195.5			56
	190.4			80
	132.8			26
Фенантрен, bp 336°C mp 101°C	198			80
	199.1			73
	199.5			57

П2.2.1.3. Очистка фосфора

Имеющийся в продаже P_4 в большинстве случаев чист. Однако если P_4 долго хранился под водой (желтеет), иногда требуется производить дополнительную очистку. Существует 2 способа: 1 способ – 2-ух кратная перегонка с водяным паром, воздух вытесняют инертным газом (CO_2 , N_2 , Ar).^[1669] 2-ой способ: Его расплавляют под слоем разбавленной хромовой смеси (3.5 вес.ч. $K_2Cr_2O_7$ и 3.5 вес.ч. H_2SO_4 на 100 вес.ч. воды), хорошо перемешивают стеклянной палочкой и после застывания тщательно промывают дистиллированной водой. Эту операцию повторяют до полного исчезновения у фосфора желтого оттенка.^[1669]

Чтобы получить мелкораздробленный белый фосфор, куски фосфора встряхивают в теплой воде или теплом растворе мочевины в закрытой толстостенной склянке, лучше всего при помощи аппарата для встряхивания. При охлаждении P_4 застывает в виде шариков различной величины.

П2.2.1.4. Безопасность

Хранить и резать белый фосфор нужно только под водой!^[1700] При обращении с P_4 необходимо соблюдать большую осторожность и осмотрительность (очки, перчатки). *Фосфор никогда нельзя брать голыми руками!* При контакте с кожей легко самовоспламеняется. Воспламеняющийся на коже фосфор вызывает глубокие, очень болезненные, труднозаживающие ожоги, и его следует тушить только под водой. Обожженную фосфором кожу следует промыть любым 1% р-ром $KMnO_4$, $CuSO_4$, Na_2CO_3 , $NaHCO_3$, $AgNO_3$ и на пораженное место рекомендуется наложить компресс, пропитанный 1%-р-ром $CuSO_4$, и обратиться к врачу. Нельзя фосфорный ожог смазывать мазью от ожогов или маслом, т.к. P_4 растворяется в них, и может еще более распространиться по коже. При кровоточащем ожоге нельзя останавливать кровь, наоборот, нужно способствовать кровотечению, чтобы предупредить более глубокое проникновение фосфора.

Острые отравления фосфором проявляются жжением во рту и желудке, головной болью, слабостью, рвотой. Через 2—3 суток развивается желтуха. При острых отравлениях вызывает

жировую дистрофию внутренних органов. Наиболее известным симптомом отравления P_4 – остеопороз. Другой симптом отравления – малокровие, и поражение печени (сильный гепатотоксин, приводящий к жировой инфиляции печени). Помимо печени, поражаются и другие органы тела, богатые жиром – головной мозг, почки, сердце, селезенка, поскольку P_4 растворим в липидах.^[1701]

Для хронических форм характерны нарушение кальциевого обмена в костях, ослабление сопротивляемости их к инфекциям и развивающиеся на этой почве омертвление и нагноение в них. Процесс начинается иногда сильной зубной болью, обычно в кариозных зубах, или воспалением надкостницы около кариозного зуба. Также вызывает поражение сердечно-сосудистой и нервной систем. Более полная картина описана в^[1665].

Первая помощь при остром отравлении - промывание желудка, слабительное, очистительные клизмы, внутривенно растворы глюкозы. Противоядием при отравлении фосфором служит 2% р-р медного купороса. При хроническом отравлении P_4 поражает кости, например, вызывает омертвление челюстей. Недавно было показано митотоксическое действие (генотоксичность) белого фосфора на клетки эукариот.^[1704]

П2.2.2. Красный фосфор

П2.2.2.1. Физические свойства

Красный фосфор (CAS Reg.N 7723-14-0) не является индивидуальным веществом: глубина окраски зависит от степени полимеризации. Цвет красного фосфора ($P_{кр}$) изменяется от оранжевого и красного до темно-коричневого и темно-фиолетового в зависимости от метода получения. Большие кристаллы имеют пурпурный цвет, а тонкодисперсный материал – ярко-красный. В настоящее время считают, что знаменитые красные пятна на Юпитере состоят из красного фосфора (также на Сатурне), образовавшегося при диссоциации фосфина (фотолиз солнечными лучами), присутствующего в атмосфере планеты.^[1705-1706]

Существует 7 аллотропных модификаций красного фосфора.^[1707] Товарный красный фосфор почти полностью аморфен, значительно менее активен химически, чем P_4 , поэтому более безопасен и удобен в обращении и практически не токсичен. При нагревании выше 450°C аморфный $P_{кр}$ переходит в кристаллические формы. В зависимости от условий получения $P_{кр}$ обладает различными свойствами. Красный фосфор не растворяется ни в каких растворителях (кроме PBr_3) и растворить его возможно лишь в некоторых расплавленных металлах (свинец и висмут).^[1701] При нагревании его выше $T_{пл}$, особенно при испарении, $P_{кр}$

превращается в белый. Все модификаций $P_{кр}$ представляют собой высокомолекулярные полимеры, содержащие трехмерные сетки, образованные разрывом одной связи P-P в каждом тетраэдре P_4 и затем связыванием оставшихся субъединиц в цепи или кольца из атомов P, каждый из которых трехкоординирован и имеет пирамидальную конфигурацию.^[100] Все это связано к большой склонностью атомов P к катенации, т.е. образованию цепей, колец и кластеров P_n . Красный фосфор исследовали разными способами.^[1708]

Таблица 45. Некоторые физические характеристики красного фосфора

Свойства	Символ	значение	Примечания
Химический сдвиг ЯМР ^{31}P , ppm	δ_P		$J_{PH} = 180-220$ Hz
$T_{пл}$, °C	mp	416 ^[1709] 580-610 (при 43 атм); ^[100] 590 tp ^[1662]	[27]
$T_{возгонки}$, °C		194 (0.1Hg); 236 (1Hg); 287 (10Hg); 280 ^[1661] ; 349 (100Hg); 417 (760Hg); 443.4 (2 атм); 482 (5 атм); 514 (10 атм); 549 (20 атм)	[1662]
Плотность, г/см ³	ρ	2-2.4 ^[42]	[27, 100, 1700]
удельная теплоемкость, кал/г		0,177 ^[1709]	(при 25°C)
Энергия связи P-H, ккал/моль			
Дипольный момент, D	μ		
Температура воспламенения, °C		>200°C, ~260°C ^[42]	
Температура самовоспламенения, °C		240-250°C 260°C	[1661, 1700]
Температура возгонки, °C		429	
Критическое давление, ат			
Опасная конц. в воздухе, мг/л			
ПДК, мг/м ³ (в виде аэрозоля в воздухе)		0.003	
Самая низкая смертельная концентрация, ppm	LC ₅₀		
Конц. самовоспламенения на воздухе, %		1,7-1,9	

В противоположность общему мнению товарный красный фосфор является лишь умеренно стабильным материалом. При нормальных температуре и влажности красный фосфор медленно реагирует с парами воды и кислорода воздуха, образуя фосфин и смесь кислородных кислот фосфора. Это медленное окисление экзотермично и ускоряется при повышении температуры. Скорость окисления красного фосфора влажным воздухом значительно увеличивается в присутствии небольших количеств халькофильных металлов, таких как Cu, Bi, Ag, Fe, Ni, Cd, Sn, Pb, Cr. Тогда как Zn и Al наоборот уменьшают скорость окисления. Так, небольшие количества MgO^[51] или Al(OH)₃^[1710] иногда добавляют в производстве для стабилизации P_{red} от автоокисления.

Получение

Получить красный фосфор можно нагреванием белого при 250°C.^[1700]

П2.2.2.2. Очистка красного фосфора

При хранении на воздухе красный фосфор в присутствии влаги постепенно окисляется, образуя гигроскопичный оксид, поглощает воду и отсыревает («отмокает»), образуя вязкую фосфорную кислоту; поэтому его хранят в герметичной таре.

Продажный красный фосфор ($P_{кр}$) очищают путем кипячения его в течение 24 ч порциями по 100 г с ~7%-ным р-ром NaOH, а после удаления щелочи еще 24 ч с водой. Фосфор промывают водой до отсутствия щелочной реакции, лучше всего при использовании центрифуги, и сушат в вакууме над P_2O_5 . Фосфор следует хранить плотно закрытым под инертным газом.^[1700]

П2.2.2.3. Безопасность

Технический красный фосфор может воспламеняться, в частности, при трении и ударе, разбивать его слитки рекомендуется орудиями из тефлона.

Красный фосфор мало ядовит благодаря нерастворимости в жидкостях организма, но в виде пыли все же может оказывать токсическое действие, по-видимому, в результате примеси белого фосфора. Острые отравления описаны почти исключительно при приеме внутрь. При этом бывают боли в животе, рвота свистящими в темноте массами, имеющими запах чеснока, понос, вздутие живота, головокружение. Характерны сердечная недостаточность, симптоматика инфаркта миокарда и разнообразные нарушения деятельности сердечно-сосудистой системы.

По характеру действия на организм человека красный фосфор при поступлении в дыхательные пути в виде пыли вызывает отравления, напоминающие хронические отравления парами белого фосфора. $P_{кр}$ может вызвать падение количества гемоглобина, эритроцитов и лейкоцитов, патологическое изменение в печени и почках.

При остром отравлении через рот – следует провести частые промывания желудка 0.2% р-ром $KMnO_4$ или 1% $CuSO_4$ до исчезновения запаха в промывных водах (~2-3 раза через каждые полчаса 1% $CuSO_4$ (по 0.1 г на прием). Солевое слабительное (1 ст.л. английской или глауберовой соли). Повторные очистительные клизмы. Щелочное питье (2% $NaHCO_3$, боржоми). Слизистые отвары. Внутривенно 40% р-р глюкозы (20-30 мл) с аскорбиновой к-той (300 мг), 10% $CaCl_2$ (5-10 мл). Не давать молока, касторового масла, растительных и животных жиров. Госпитализация.

ЛИТЕРАТУРНЫЕ ССЫЛКИ

1. А. С. Газизов, Л. К. Кибардина, Ю. М. Садыкова, Ю. М. Князева, Э. М. Гибадуллина, А. В. Трифонов, А. Р. Бурилов, О. Г. Синяшин, Элементы пятой группы Периодической системы Д.И. Менделеева – элементы жизни // *Вестник РФФИ*, 2019 (2), 26–41.
2. Б. А. Трофимов, Т. Н. Рахматулина, Н. К. Гусарова, С. Ф. Малышева, Системы элементарный фосфор–сильные основания в синтезе фосфорорганических соединений // *Успехи химии*, 1991, 60 (12), 2619–2632.
3. B. A. Trofimov, N. K. Gusarova, Elemental phosphorus in strongly basic media as phosphorylating reagent: a dawn of halogen-free 'green' organophosphorus chemistry // *Mendeleev Commun.*, 2009, 19 (6), 295–302, (*Mendeleev Commun.*).
4. N. K. Gusarova, S. N. Arbuzova, B. A. Trofimov, Novel general halogen-free methodology for the synthesis of organophosphorus compounds // *Pure and Applied Chemistry*, 2012, 84 (3), 439–459.
5. B. A. Trofimov, L. Brandsma, N. K. Gusarova, The systems elemental phosphorus – strong bases as synthetic reagents // *Main Group Chemistry News*, 1996, 4 (1), 18–24.
6. Н. К. Гусарова, С. Ф. Малышева, С. Н. Арбузова, Б. А. Трофимов, Синтез органических фосфинов и фосфиноксидов из элементарного фосфора и фосфина в присутствии сильных оснований // *Известия АН. Серия химическая*, 1998 (9), 1695–1701.
7. В. А. Милюков, Ю. Г. Будникова, О. Г. Синяшин, Органическая химия элементарного фосфора // *Успехи химии*, 2005, 74 (9), 859–885, (*Russian Chemical Reviews*, 2005, T. 74, № 9, С. 781–805).
8. Д. Г. Яхваров, Е. В. Горбачук, Р. М. Кагиров, О. Г. Синяшин, Электрохимические реакции белого фосфора // *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2012 (7), 1285–1298.
9. D. G. Yakhvarov, E. V. Gorbachuk, O. G. Sinyashin, Electrode Reactions of Elemental (White) Phosphorus and Phosphane PH₃ // *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 2013 (27), 4709–4726.
10. M. Peruzzini, I. de los Rios, A. Romerosa, F. Vizza, Metal-Assisted P–H Bond Formation: A Step towards the Hydrogenation of White Phosphorus // *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2001, 2001 (3), 593–608.
11. M. Ehses, A. Romerosa, M. Peruzzini, Metal-Mediated Degradation and Reaggregation of White Phosphorus in *New Aspects in Phosphorus Chemistry I*, ed. J.-P. Majoral, Springer, Berlin, 2002, vol. 220, pp. 107–140.

12. M. Peruzzini, L. Gonsalvi, A. Romerosa, Coordination chemistry and functionalization of white phosphorus via transition metal complexes // *Chemical Society Reviews*, **2005**, 34 (12), 1038–1047.
13. P. Barbaro, M. Di Vaira, M. Peruzzini, S. Seniori Costantini, P. Stoppioni, Controlling the Activation of White Phosphorus: Formation of Phosphorous Acid and Ruthenium-Coordinated 1-Hydroxytriphosphane by Hydrolysis of Doubly Metalated P₄ // *Angewandte Chemie International Edition*, **2008**, 47 (23), 4425–4427.
14. M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini, P₄ Activation by Late-Transition Metal Complexes // *Chemical Reviews*, **2010**, 110 (7), 4178–4235.
15. F. Scalambra, M. Peruzzini, A. Romerosa, Recent advances in transition metal-mediated transformations of white phosphorus, Academic Press, Elsevier, Cambridge, 2019, vol. 72, ch. 4, pp. 173–222.
16. Я. А. Дорфман, М. М. Алешникова, Г. С. Полимбетова, Л. В. Левина, Т. В. Петрова, Р. Р. Абдреимова, Д. М. Дорошкевич, Новые реакции окислительного О-, N-, C-фосфорилирования органических соединений фосфором и фосфидами в присутствии комплексов металлов // *Успехи химии*, **1993**, 62 (9), 928–948.
17. А. П. Томилов, И. М. Осадченко, А. В. Худенко, Электрохимические синтезы на основе элементарного фосфора и эфиров фосфористой кислоты // *Успехи химии*, **1996**, 65 (11), 1080–1088.
18. M. Serrano-Ruiz, A. Romerosa, P. Lorenzo-Luis, Elemental Phosphorus and Electromagnetic Radiation // *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2014**, 2014 (10), 1587–1598.
19. В. Везер, *Фосфор и его соединения*, Издательство, 1962.
20. M. Caporali, M. Serrano-Ruiz, M. Peruzzini, Benign Chlorine-Free Approaches to Organophosphorus Compounds in *Chemistry Beyond Chlorine*, eds. P. Tundo, L. N. He, E. Lokteva and C. Mota, Springer, 2016, ch. 3, pp. 97–136.
21. О. А. Ерастов, Г. Н. Никонов, *Функционально-замещенные фосфины и их производные*, М: Наука, 1986.
22. Д. Пурдела, Р. Вылчану, *Химия органических соединений фосфора*, Химия, М, под ред. ак. Кабачника М.И., 1972.
23. А. Кирби, С. Уорен, *Органическая химия фосфора*, М: Мир, 1971.
24. Р. Хадсон, *Структура и механизм реакции фосфорорганических соединений*, М: Мир, 1967.
25. G. M. Kosolapoff, *Organophosphorus compounds*, NY: John Wiley Sons Inc., 1950.
26. М. И. Кабачник, *Химия фосфорорганических соединений*, М: Наука, в 3 т., 2009.

27. Э. Е. Нифантьев, *Химия фосфорорганических соединений*, МГУ, М, 1971.
28. J. M. Lynam, New Routes for the Functionalization of P4 // *Angewandte Chemie International Edition*, **2008**, 47 (5), 831–833.
29. M. Scheer, G. Balázs, A. Seitz, P4 Activation by Main Group Elements and Compounds // *Chemical Reviews*, **2010**, 110 (7), 4236–4256.
30. L. Xu, Y. Chi, S. Du, W.-X. Zhang, Z. Xi, Direct Synthesis of Phosphohylyl Lithium from White Phosphorus // *Angewandte Chemie*, **2016**, 128 (32), 9333–9336.
31. J. E. Borger, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, Functionalization of P4 through Direct P–C Bond Formation // *Chemistry – A European Journal*, **2017**, 23 (49), 11738–11746.
32. N. A. Giffin, J. D. Masuda, Reactivity of white phosphorus with compounds of the p-block // *Coordination Chemistry Reviews*, **2011**, 255 (11–12), 1342–1359.
33. B. M. Cossairt, N. A. Piro, C. C. Cummins, Early–Transition–Metal–Mediated Activation and Transformation of White Phosphorus // *Chemical Reviews*, **2010**, 110 (7), 4164–4177.
34. D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, Stable singlet carbenes as mimics for transition metal centers // *Chem. Sci.*, **2011**, 2 (3), 389–399.
35. Н. Г. Фещенко, Синтез фосфорорганических соединений на основе элементарного фосфора. *Успехи химии фосфорорганических и сераорганических соединений*, под ред. А. В. Кирсанова, Наукова Думка, Киев, 1970, т. 2, с. 89–127.
36. M. Rauhut, Synthesis of organophosphorus compounds from Elemental Phosphorus in *Topics in Phosphorus Chemistry*, J. Willy, NY, 1964, vol. 19, pp. 1–16.
37. L. Maier, Synthesis of organic phosphorus compounds from elemental phosphorus in *The Chemistry of Organophosphorus Compounds I. in Top. Curr. Chem.*, Springer, Berlin, 1971, vol. 19.
38. L. Wu, S. Bian, H. Huang, J. Wang, D. Liu, P. K. Chu, X.-F. Yu, Black Phosphorus: An Effective Feedstock for the Synthesis of Phosphorus–Based Chemicals // *Chinese Chemical Society*, **2019**, 1 (2), 166–172.
39. D. Albouy, G. Etemad–Moghadam, M. Koenig, Phosphorylating power of red phosphorus towards aldehydes in basic and in acidic media // *European Journal of Organic Chemistry*, **1999** (4), 861–868.
40. D. Semenzin, G. Etemad–Moghadam, D. Albouy, M. Koenig, Alkylation of phosphine PH3 generated from red phosphorus // *Tetrahedron Letters*, **1994**, 35 (20), 3297–3300.
41. M. V. V. Duro, D. Mustafa, B. A. Kashemirov, C. E. McKenna, Phosphorus in Chemical Biology and Medicinal Chemistry in *Organophosphorus Chemistry: From Molecules to Applications*, ed. V. Iaroshenko, Wiley–VCH, Weinheim, 2019, ch. 10, pp. 499–543.

42. D. E. C. Corbridge, *Phosphorus. Chemistry, Biochemistry and Technology*, CRC Press, Taylor & Francis Group, New York, 6 edn., 2013.
43. J.-L. Montchamp, Organophosphorus Synthesis Without Phosphorus Trichloride: The Case for the Hypophosphorous Pathway // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **2013**, 188 (1-3), 66-75.
44. J.-L. Montchamp, Phosphinate Chemistry in the 21st Century: A Viable Alternative to the Use of Phosphorus Trichloride in Organophosphorus Synthesis // *Accounts of Chemical Research*, **2013**, 47 (1), 77-87.
45. J.-L. Montchamp, Challenges and solutions in phosphinate chemistry // *Pure and Applied Chemistry*, **2019**, 91 (1), 113-120.
46. J. R. Van Wazer, *Phosphorus and its Compounds*, Interscience Publishers, NY-London, 1958.
47. Official journal of the european union, L396, Regulation (EC) N.1907/2006
48. L. Rogers, K. F. Jensen, Continious manufacturing - the Green Chemistry promise? // *Green Chemistry*, **2019**, 21 (13), 3481-3498.
49. M. Tobiszewski, M. Marć, A. Gałuszka, J. Namieśnik, Green Chemistry Metrics with Special Reference to Green Analytical Chemistry // *Molecules*, **2015**, 20 (6), 10928-10946.
50. Л. М. Кустов, И. П. Белецкая, "Green Chemistry" - новое мышление // *Российский Химический Журнал*, **2004**, 48 (6), 3-12.
51. K. H. Buchel, H.-H. Moretto, P. Woditsch, Primary Inorganic Materials in *Industrial Inorganic Chemistry*, Wiley-VCH, 2 edn., 2000, ch. 1.
52. В. В. Кормачев, М. С. Федосеев, *Препаративная химия фосфора*, УрО РАН, Пермь, 1992.
53. Патент СССР., SU362024, 1973, Л. В. Каабак, С. Л. Варшавский, Н. Е. Мягкая, Л. А. Кошечкина, М. И. Калитина, М. И. Кабачник, *Способ получения три-втор-алкилфосфиноксидов*.
54. Л. А. Яновская, С. С. Юфит, *Органический синтез в двухфазных системах*, Химия, М, 1982.
55. S. Deshayes, M. Liagre, A. Loupy, J. L. Luche, A. Petit, Microwave activation in phase transfer catalysis // *Tetrahedron*, **1999**, 55 (36), 10851-10870.
56. A. Loupy, A. Petit, D. Bogdal, Microwave and Phase-Transfer Catalysis in *Microwaves in Organic Synthesis*, ed. A. Loupy, Wiley-VCH, Weinheim, 2002, pp. 147-180.
57. G. Keglevich, A. Grun, E. Balint, Microwave Irradiation and Phase Transfer Catalysis in C-, O- and N-Alkylation Reactions // *Current Organic Synthesis*, **2013**, 10 (5), 751-763.
58. G. Keglevich, The Impact of Microwaves on Organophosphorus Chemistry // *The Chemical Record*, **2018**, 19 (1), 65-76.

59. *Milestones in Microwave Chemistry*, Springer, 2016.
60. R. Pothiraja, S. Shanmugan, M. G. Walawalkar, M. Nethaji, R. J. Butcher, R. Murugavel, Structural diversity in zinc phosphates and phosphinates: Observation of a lattice water dimer sandwiched between phosphoryl oxygen atoms // *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2008** (11), 1834–1845, (*Eur J Inorg Chem*).
61. EP 2075266, **2009**, S. Luo, K. M. McCauley, J. T. Poulton, *Bulk polymerization process for producing polydienes having high cis-1,4-linkage content and a narrow molecular weight distribution*.
62. D. Yakhvarov, E. Trofimova, O. Sinyashin, O. Kataeva, Y. Budnikova, P. Lonneck, E. Hey-Hawkins, A. Petr, Y. Krupskaya, V. Kataev, R. Klingeler, B. Buchner, New Dinuclear Nickel(II) Complexes: Synthesis, Structure, Electrochemical, and Magnetic Properties // *Inorganic Chemistry*, **2011**, 50 (10), 4553–4558.
63. E. A. Trofimova, A. B. Dobrynin, T. P. Gerasimova, S. A. Katsyuba, O. G. Sinyashina, D. G. Yakhvarov, Synthesis, X-ray crystal structure and quantum-chemical study of new dinuclear cobalt complex $\{Co^{-2}[\mu-O_2P(H)Mes]_2(bpy)_4\}Br^{-2}$ // *Mendeleev Communications*, **2013**, 23 (3), 135–136.
64. Е. А. Трофимова, Д. А. Б., О. Г. Синяшин, Д. Г. Яхваров, Исследование влияния условий реакции на процесс образования и кристаллизации биядерных комплексов никеля(II) // *Бутлеровские сообщения*, **2013**, 33 (3), 49–54.
65. D. G. Yakhvarov, E. A. Trofimova, A. B. Dobrynin, T. P. Gerasimova, S. A. Katsyuba, O. G. Sinyashin, First neutral dinuclear cobalt complex formed by bridging $[\mu-O_2P(H)R]^{-}$ ligands: synthesis, X-ray crystal structure and quantum-chemical study // *Mendeleev Communications*, **2015**, 25 (1), 27–28.
66. W. Froestl, S. J. Mickel, R. G. Hall, G. Vonsprecher, D. Strub, P. A. Baumann, F. Brugger, C. Gentsch, J. Jaekel, H. R. Olpe, G. Rihs, A. Vassout, P. C. Waldmeier, H. Bittiger, Phosphinic Acid Analogs of Gaba .1. New Potent and Selective Gaba(B) Agonists // *Journal of Medicinal Chemistry*, **1995**, 38 (17), 3297–3312.
67. W. Froestl, S. J. Mickel, G. Vonsprecher, P. J. Diel, R. G. Hall, L. Maier, D. Strub, V. Melillo, P. A. Baumann, R. Bernasconi, C. Gentsch, K. Hauser, J. Jaekel, G. Karlsson, K. Klebs, L. Maitre, C. Marescaux, M. F. Pozza, M. Schmutz, M. W. Steinmann, H. Vanriezen, A. Vassout, C. Mondadori, H. R. Olpe, P. C. Waldmeier, H. Bittiger, Phosphinic Acid Analogs of Gaba .2. Selective, Orally-Active Gaba(B) Antagonists // *Journal of Medicinal Chemistry*, **1995**, 38 (17), 3313–3331.

68. A. V. Vinyukov, A. V. Borodachev, A. S. Starikov, A. V. Afanasyev, M. E. Dmitriev, B. V. Lednev, V. V. Ragulin, An efficient one-pot synthesis of bis(α -aminoalkyl)phosphinic acids, phosphorus-isosteric analogues of HIV protease inhibitors // *Mendeleev Communications*, **2018**, 28 (3), 295–296.
69. I. E. Nifant'ev, M. E. Minyaev, A. N. Tavgorkin, A. A. Vinogradov, P. V. Ivchenko, Branched alkylphosphinic and disubstituted phosphinic and phosphonic acids: effective synthesis based on α -olefin dimers and applications in lanthanide extraction and separation // *Rsc Advances*, **2017**, 7 (39), 24122–24128.
70. Patent *China*, WO 2014101346, **2014**, R. Du, J. Xu, Q. Cheng, S. Yuan, L. Wang, T. Guo, *Composite flame retardant and application thereof*.
71. E. С Ермолаев, автореф. к.х.н., **2008**.
72. F. D. Wang, R. Tang, W. E. Buhro, The Trouble with TOPO; Identification of Adventitious Impurities Beneficial to the Growth of Cadmium Selenide Quantum Dots, Rods, and Wires // *Nano Letters*, **2008**, 8 (10), 3521–3524.
73. F. H. Ebetino, D. L. Soper, M. J. Dirr, M. W. Lundy, G. Mielsing, J. A. Wos, M. A. deLong, X. W. Liu, The rational design of drugs with phosphonic/phinic acids as enzyme inhibitors isosteric receptor ligands // *Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements*, **2002**, 177 (6–7), 1725–1729.
74. A. S. Kende, H. Q. Dong, X. W. Liu, F. H. Ebetino, A useful synthesis of the Phe–Arg phosphinic acid dipeptide isostere // *Tetrahedron Letters*, **2002**, 43 (28), 4973–4976, (*Tetrahedron Lett*).
75. K. V. Alferov, N. G. Faleev, E. N. Khurs, Y. N. Zhukov, R. M. Khomutov, A phosphinic analogue of methionine is a substrate of L-methionine- γ -lyase and induces the synthesis of the enzyme in *Citrobacter intermedium* cells // *Mendeleev Communications*, **2002**, 12 (1), 2–3.
76. M. Kalek, J. Stawinski, Efficient synthesis of mono- and diarylphosphinic acids: a microwave-assisted palladium-catalyzed cross-coupling of aryl halides with phosphinate // *Tetrahedron*, **2009**, 65 (50), 10406–10412.
77. M. S. Markoulides, A. C. Regan, Synthesis of a phosphinate analogue of the anti-tumour phosphate di-ester perifosine via sequential radical processes // *Organic & Biomolecular Chemistry*, **2013**, 11 (1), 119–129.
78. N. Z. Kiss, Z. Radai, I. Tihanyi, T. Szabo, G. Keglevich, Microwave-assisted direct esterification of a cyclic phosphinic acid with phenols // *Mendeleev Communications*, **2018**, 28 (1), 31–32.
79. G. E. G. Linares, E. L. Ravaschino, J. B. Rodriguez, Progresses in the field of drug design to combat tropical protozoan parasitic diseases // *Current Medicinal Chemistry*, **2006**, 13 (3), 335–360.

80. C. M. Sevrain, M. Berchel, H. Couthon, P. A. Jaffres, Phosphonic acid: preparation and applications // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, **2017**, 13, 2186–2213.
81. X. W. Liu, X. E. Hu, X. R. Tian, A. Mazur, F. H. Ebetino, Enantioselective synthesis of phosphinyl peptidomimetics via an asymmetric Michael reaction of phosphinic acids with acrylate derivatives // *Journal of Organometallic Chemistry*, **2002**, 646 (1–2), 212–222.
82. A. Gautier, G. Garipova, C. Salcedo, S. Balieu, S. R. Piettre, alpha,alpha-difluoro-H-phosphinates: Useful intermediates for a variety of phosphate isosteres // *Angewandte Chemie-International Edition*, **2004**, 43 (44), 5963–5967.
83. L. Coudray, K. Bravo-Altamirano, J.-L. Montchamp, Allylic phosphinates via palladium-catalyzed allylation of H-phosphinic acids with allylic alcohols // *Organic Letters*, **2008**, 10 (6), 1123–1126.
84. M. Ordonez, H. Rojas-Cabrera, C. Cativiela, An overview of stereoselective synthesis of alpha-aminophosphonic acids and derivatives // *Tetrahedron*, **2009**, 65 (1), 17–49.
85. P. Troupa, G. Katsiouleri, S. Vassiliou, Rapid and Efficient Microwave-Assisted Hydrophosphinylation of Unactivated Alkenes with H-Phosphinic Acids without Added Metal or Radical Initiator // *Synlett*, **2015**, 26 (19), 2714–2719.
86. Y. He, H. M. Wu, F. D. Toste, A dual catalytic strategy for carbon-phosphorus cross-coupling via gold and photoredox catalysis // *Chemical Science*, **2015**, 6 (2), 1194–1198, (*Chem Sci*).
87. Э. Е. Нифантьев, Л. А. Соловецкая, В. И. Масленникова, Р. К. Магдеева, Н. М. Сергеев, Реакция ацетиленов с фосфорноватистой и фосфонистыми кислотами // *Журнал общей химии*, **1986**, 56 (4), 773–781.
88. A. N. Butkevich, M. V. Sednev, H. Shojaei, V. N. Belov, S. W. Hell, PONY Dyes: Direct Addition of P(III) Nucleophiles to Organic Fluorophores // *Organic Letters*, **2018**, 20 (4), 1261–1264.
89. M. S. Markoulides, A. C. Regan, Synthesis of phosphinate analogues of the phospholipid anti-tumour agent hexadecylphosphocholine (miltefosine) // *Tetrahedron Letters*, **2011**, 52 (23), 2954–2956.
90. Е. Е. Нифантьев, Р. К. Магдеева, Н. П. Щепетьева, Кислый катализ в гидрофосфорилировании олефинов // *Журнал общей химии*, **1980**, 50 (8), 1744 – 1752.
91. Э. Е. Нифантьев, *Химия гидрофосфорильных соединений*, Наука, М, 1983.
92. M. E. Garst, Alkylation of Phenyl Phosphinic Acid // *Synthetic Communications*, **2006**, 9 (4), 261–266.
93. V. Hlinova, A. Jaros, T. David, I. Cisarova, J. Kotek, V. Kubicek, P. Hermann, Complexes of phosphonate and phosphinate derivatives of dipicolylamine // *New J. Chem.*, **2018**, 42 (10), 7713–7722.

94. A. I. Plaza, S. O. Grim, R. J. Motekaitis, A. E. Martell, Ethylenebis(Nitrilodimethylene)Tetrakis-(Phenylphosphinic Acid) in *Inorg. Synth.*, ed. F. Basolo, 1976, vol. 16, pp. 199–202.
95. K. Jia, J. Li, Y. Chen, Selective P–C(sp³) Bond Cleavage and Radical Alkynylation of α -Phosphorus Alcohols by Photoredox Catalysis // *Chemistry – A European Journal*, **2018**, 24 (13), 3174–3177.
96. Patent CN 107226824 Z. Wang, B. Wu, X. Wang, H. Li, J. Hou, *Preparation method of high-purity ethyl (2,4,6-trimethylbenzoyl)phenyl phosphinate*.
97. M. B. Geeson, C. C. Cummins, Phosphoric acid as a precursor to chemicals traditionally synthesized from white phosphorus // *Science*, **2018**, 359 (6382), 1383–1385.
98. N. G. Anderson, M. L. Coradetti, J. A. Cronin, M. L. Davies, M. B. Gardineer, A. S. Kotnis, D. A. Lust, V. A. Palaniswamy, Generation and Fate of Regioisomeric Side-Chain Impurities in the Preparation of Fosinopril Sodium // *Organic Process Research & Development*, **1997**, 1 (4), 315–319.
99. A. V. Artem'ev, A. O. Sutyryna, E. A. Matveeva, A. I. Albanov, L. V. Klyba, Unexpected formation of 1,4-diphenylbutylphosphinic acid from 1,4-diphenylbuta-1,3-diene and elemental phosphorus via the Trofimov–Gusarova reaction // *Mendeleev Communications*, **2017**, 27 (2), 137–138.
100. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, Butterworth–Heinemann, Oxford Boston, Ed. 2 edn., 1997.
101. F. R. Hartley, ed., *The Chemistry of Organophosphorus Compounds*, John Wiley&Sons, New York, **1996**.
102. C. Alter, B. Neumann, H. G. Stammer, B. Hoge, Bis(diethylamino)pentafluorophenylphosphane as Valuable Precursor for the Design of Tetrafluorophenylphosphanes, Tetrafluorophenylphosphinic and -phosphonic Acids // *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2018** (7), 867–875.
103. J. L. Montchamp, Recent advances in phosphorus–carbon bond formation: synthesis of H-phosphinic acid derivatives from hypophosphorous compounds // *Journal of Organometallic Chemistry*, **2005**, 690 (10), 2388–2406.
104. L. Coudray, J. L. Montchamp, Recent developments in the addition of phosphinylidene-containing compounds to unactivated unsaturated hydrocarbons: Phosphorus–carbon bond formation by hydrophosphinylation and related processes // *Eur. J. Org. Chem.*, **2008** (21), 3601–3613.

105. J. L. Montchamp, Phosphinate Chemistry in the 21st Century: A Viable Alternative to the Use of Phosphorus Trichloride in Organophosphorus Synthesis // *Acc.Chem. Res.*, **2014**, 47 (1), 77-87.
106. D. Virieux, J.-N. Volle, N. Bakalara, J.-L. Pirat, Synthesis and Biological Applications of Phosphinates and Derivatives in *Phosphorus Chemistry*, ed. J. L. Montchamp, Springer, London, 2015, vol. I, pp. 39-114.
107. K. Bravo-Altamirano, J.-L. Montchamp, Palladium-Catalyzed Dehydrative Allylation of Hypophosphorous Acid with Allylic Alcohols // *Organic Syntheses*, **2008**, 85, 96-105.
108. S. Deprele, J. L. Montchamp, Palladium-catalyzed hydrophosphinylation of alkenes and alkynes // *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124 (32), 9386-9387.
109. K. Bravo-Altamirano, J. L. Montchamp, Palladium-catalyzed dehydrative allylation of hypophosphorous acid with allylic alcohols // *Org. Lett.*, **2006**, 8 (18), 4169-4171.
110. S. Deprele, J. L. Montchamp, Triethylborane-initiated room temperature radical addition of hypophosphites to olefins: Synthesis of monosubstituted phosphinic acids and esters // *J. Org. Chem.*, **2001**, 66 (20), 6745-6755.
111. K. D. Troev, Reactivity of P-H Group of Hypophosphorous Acid and Its Derivatives // *Reactivity of P-H Group of Phosphorus Based Compounds*, **2018**, 199-244.
112. N. K. Gusarova, A. O. Sutyryna, V. A. Kuimov, S. F. Malysheva, N. A. Belogorlova, P. A. Volkov, B. A. Trofimov, Single-stage synthesis of alkyl-H-phosphinic acids from elemental phosphorus and alkyl bromides // *Mendeleev Communications*, **2019**, 29 (3), 328-330.
113. Н. К. Гусарова, С. Ф. Малышева, Т. Н. Рахматулина, В. И. Дмитриев, С. И. Шайхудинова, Л. М. Синеговская, Б. А. Трофимов, Реакция красного фосфора с электрофилами в сверхосновных системах. II. Синтез триорганилфосфиноксидов из красного фосфора и органилгалогенидов // *Журнал общей химии*, **1990**, 60 (4), 828-832.
114. Пат. РФ Su1680703, **1989**, Б. А. Трофимов, С. Ф. Малышева, Н. К. Гусарова, Т. Н. Рахматулина, В. И. Дмитриев, С. И. Шайхудинова, М. Ф. Ларин, *Способ получения триалкилфосфиноксидов*.
115. В. И. Меньшиков, И. Ю. Воронова, О. А. Пройдаков, С. Ф. Малышева, Н. И. Иванова, Н. А. Белогорлова, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов, Концентрирование золота, серебра, палладия, платины и рутения фосфорорганическими экстрагентами // *Журнал прикладной химии*, **2009**, 82 (2), 189-195.
116. K. C. Pitchaiah, K. Sujatha, C. V. S. B. Rao, S. Subramaniam, N. Sivaraman, P. R. V. Rao, Supercritical fluid extraction of uranium and thorium from nitric acid medium using organophosphorous compounds // *Radiochimica Acta*, **2015**, 103 (4), 245-255.

117. A. Leoncini, J. Huskens, W. Verboom, Ligands for f-element extraction used in the nuclear fuel cycle // *Chemical Society Reviews*, **2017**, 46 (23), 7229–7273.
118. С. Ф. Малышева, З. М. Гаращенко, С. Н. Арбузова, М. В. Никитин, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов, Алкилирование красного фосфора в условиях межфазного катализа // *Журнал общей химии*, **1997**, 67 (11), 1905–1906.
119. С. И. Верхотурова, С. Н. Арбузова, Т. И. Казанцева, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов, Фосфорилирование алкилметансульфонатов элементарным фосфором в высокоосновной среде: синтез алкилфосфиновых кислот // *Журнал общей химии*, **2017**, 87 (8), 1390–1392.
120. Б. А. Хаскин, О. Д. Молодова, Н. А. Торгашева, Реакции фосфорсодержащих соединений с диазосоединениями и карбенами // *Успехи химии*, **1992**, 61 (3), 564–615.
121. L.-C. Chen, K.-X. Chen, S.-Y. Zhang, S.-P. Deng, Vesicle formation by ultrashort alkyl-phosphonic acids and serine in aqueous solutions // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **2019**, 179, 488–494.
122. T. Baygildiev, M. Vokuev, R. Ogorodnikov, A. Braun, I. Rybalchenko, I. Rodin, Simultaneous determination of organophosphorus nerve agent markers in urine by IC-MS/MS using anion-exchange solid-phase extraction // *Journal of Chromatography B*, **2019**, 1132, 121815.
123. Patent US 10017863, **2018**, J. A. Abys, S. Sun, E. J. Kudrak, K. Zschintzsch, T. Antonellis, *Corrosion protection of bronzes or copper alloy using phosphate coatings*.
124. Patent US 20160075971, **2016**, J. Liu, L. Sun, S. Medd, J. A. Barnes, P. Wrschka, E. Thomas, *Copper cleaning and protection formulations*.
125. T.-A. Phan, F.-X. Perrin, L. Nguyen-Dinh, Synthesis and characterization of decyl phosphonic acid, applications in emulsion polymerization and anti-corrosion coating // *Korean Journal of Chemical Engineering*, **2018**, 35 (6), 1365–1372.
126. М. И. Шатинова, Я. Г. Авдеев, Новые пропаргилсодержащие производные фосфористой и фосфоновой кислот – перспективные ингибиторы кислотной коррозии сталей для нефтедобычи // *Журнал прикладной химии*, **2020**, 93 (8), 1105–1111.
127. Г. В. Лисичкин, А. Ю. Оленин, Гидрофобизация неорганических материалов методом химического модифицирования поверхности (обзор) // *Журнал прикладной химии*, **2020**, 93 (1), 5–19.
128. A. W. Mohammad, Y. H. Teow, W. L. Ang, Y. T. Chung, D. L. Oatley-Radcliffe, N. Hilal, Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects // *Desalination*, **2015**, 356, 226–254.

129. G. Mustafa, K. Wyns, P. Vandezande, A. Buekenhoudt, V. Meynen, Novel grafting method efficiently decreases irreversible fouling of ceramic nanofiltration membranes // *Journal of Membrane Science*, **2014**, 470, 369–377.
130. I. Milošev, M. Metikoš-Huković, Ž. Petrović, Influence of preparation methods on the properties of self-assembled films of octadecylphosphonate on Nitinol: XPS and EIS studies // *Materials Science and Engineering: C*, **2012**, 32 (8), 2604–2616.
131. L. D. Ellis, J. Ballesteros-Soberanas, D. K. Schwartz, J. W. Medlin, Effects of metal oxide surface doping with phosphonic acid monolayers on alcohol dehydration activity and selectivity // *Applied Catalysis A: General*, **2019**, 571, 102–106.
132. J. Wang, Y. Liu, Z. Wang, P. Wang, Z. Zheng, X. Qin, X. Zhang, Y. Dai, B. Huang, Enhanced photocatalytic activity towards H₂ evolution over NiO via phosphonic acid surface modification with different functional groups // *International Journal of Hydrogen Energy*, **2019**, 44 (31), 16575–16581.
133. R. Venkata Jagadeesh, V. Lakshminarayanan, Effect of solvents on the self-assembly of long chain alkylphosphonic acids on indium tin oxide surface - In situ studies on the adsorption kinetics and electron transfer process // *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2019**, 835, 338–345.
134. B. G. Nicolau, A. Petronico, K. Letchworth-Weaver, Y. Ghadar, R. T. Haasch, J. A. N. T. Soares, R. T. Rooney, M. K. Y. Chan, A. A. Gewirth, R. G. Nuzzo, Controlling Interfacial Properties of Lithium-Ion Battery Cathodes with Alkylphosphonate Self-Assembled Monolayers // *Advanced Materials Interfaces*, **2018**, 5 (10), 1701292.
135. R. Chen, I. K. Puri, I. Zhitomirsky, High areal capacitance of FeOOH-carbon nanotube negative electrodes for asymmetric supercapacitors // *Ceramics International*, **2018**, 44 (15), 18007–18015.
136. K. Jo, H. Yang, Comparative study of stability of phosphonate self-assembled monolayers on indium-tin oxide electrodes prepared using different methods // *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2014**, 712, 8–13.
137. P.-H. Cornuault, J.-M. Melot, X. Roizard, F. Lallemand, Dry lubrication of ferritic stainless steel functionalised with crystalline aggregates of hexadecylphosphonic acid // *Tribology International*, **2020**, 145, 106139.
138. G. A. L. Andreatta, A. Lachowicz, N. Blondiaux, C. Allebé, A. Faes, Patterning solar cell metal grids on transparent conductive oxides using self-assembled phosphonic acid monolayers // *Thin Solid Films*, **2019**, 691, 137624.

139. O. Sel, T. Azais, M. Maréchal, G. Gébel, C. Laberty-Robert, C. Sanchez, Sulfonic and Phosphonic Acid and Bifunctional Organic–Inorganic Hybrid Membranes and Their Proton Conduction Properties // *Chemistry – An Asian Journal*, **2011**, 6 (11), 2992–3000.
140. Patent EP 3525230, **2019**, Y. Fukuyama, H. Tamura, T. Kato, *MALDI using acid and surfactant for analyzing microorganism*.
141. X. S. Tang, M. Li, Synthesis of n-Hexadecylphosphonic Acid-Coated Monodisperse Fe Superparamagnetic Nanoparticles // *High-Performance Ceramics VII, Pts 1 and 2 (Key Engineering Materials)*, **2012**, 512–515, 170–173.
142. J. R. McBride, A. D. Dukes, M. A. Schreuder, S. J. Rosenthal, On ultrasmall nanocrystals // *Chemical Physics Letters*, **2010**, 498 (1–3), 1–9.
143. M. Sarcletti, D. Vivod, T. Luchs, T. Rejek, L. Portilla, L. Müller, H. Dietrich, A. Hirsch, D. Zahn, M. Halik, Superoleophilic Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for Effective Hydrocarbon Removal from Water // *Advanced Functional Materials*, **2019**, 29 (15), 1805742.
144. A. Kamura, M. Ozaki, N. Idota, Y. Sugahara, Preparation of Fe₃O₄ nanoparticles modified with n-dodecylphosphonic acid via a one-pot nonaqueous process using an oxidation reaction of tetrachloroferrate (III) anions by pyridine-N-oxide // *Materials Research Bulletin*, **2019**, 118, 110475.
145. L. Li, J. Lv, Y. Shen, X. Guo, L. Peng, Z. Xie, W. Ding, Hexadecylphosphate-Functionalized Iron Oxide Nanoparticles: Mild Oxidation of Benzyl C–H Bonds Exclusive to Carbonyls by Molecular Oxygen // *ACS Catalysis*, **2014**, 4 (8), 2746–2752.
146. R. R. Knauf, J. C. Lennox, J. L. Dempsey, Quantifying Ligand Exchange Reactions at CdSe Nanocrystal Surfaces // *Chemistry of Materials*, **2016**, 28 (13), 4762–4770.
147. J. De Roo, Z. Zhou, J. Wang, L. Deblock, A. J. Crosby, J. S. Owen, S. S. Nonnenmann, Synthesis of Phosphonic Acid Ligands for Nanocrystal Surface Functionalization and Solution Processed Memristors // *Chemistry of Materials*, **2018**, 30 (21), 8034–8039.
148. C. Klinke, A. Afzali, P. Avouris, Interaction of solid organic acids with carbon nanotube field effect transistors // *Chemical Physics Letters*, **2006**, 430 (1–3), 75–79.
149. A. Clifford, M. S. Ata, I. Zhitomirsky, Synthesis, liquid – Liquid extraction and deposition of hydroxyapatite nanorod composites // *Materials Letters*, **2017**, 201, 140–143.
150. N. Mishra, J. Lian, S. Chakraborty, M. Lin, Y. Chan, Unusual Selectivity of Metal Deposition on Tapered Semiconductor Nanostructures // *Chemistry of Materials*, **2012**, 24 (11), 2040–2046.
151. A. Antanovich, A. W. Achtstein, A. Matsukovich, A. Prudnikau, P. Bhaskar, V. Gurin, M. Molinari, M. Artemyev, A strain-induced exciton transition energy shift in CdSe

- nanoplatelets: the impact of an organic ligand shell // *Nanoscale*, **2017**, 9 (45), 18042–18053.
152. A. Antanovich, A. Prudnikau, A. Matsukovich, A. Achtstein, M. Artemyev, Self-Assembly of CdSe Nanoplatelets into Stacks of Controlled Size Induced by Ligand Exchange // *The Journal of Physical Chemistry C*, **2016**, 120 (10), 5764–5775.
153. D. Kim, T. Y. Ko, H. Kim, G. H. Lee, S. Cho, C. M. Koo, Nonpolar Organic Dispersion of 2D Ti₃C₂T_x MXene Flakes via Simultaneous Interfacial Chemical Grafting and Phase Transfer Method // *ACS Nano*, **2019**, 13 (12), 13818–13828.
154. F. X. Perrin, T. A. Phan, D. L. Nguyen, Synthesis and characterization of polyaniline nanoparticles in phosphonic acid amphiphile aqueous micellar solutions for waterborne corrosion protection coatings // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2015**, 53 (13), 1606–1616.
155. S. Dayneko, D. Lypenko, P. Linkov, N. Sannikova, P. Samokhvalov, V. Nikitenko, A. Chistyakov, Application of CdSe/ZnS/CdS/ZnS Core–multishell Quantum Dots to Modern OLED Technology // *Materials Today: Proceedings*, **2016**, 3 (2), 211–215.
156. A. Mungalimane, High yield synthesis of some phosphonic acid derivatives as surface tethers for energy harvesting technologies // *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, **2014**, 28 (1), 143–148.
157. C.-W. Tseng, D.-C. Huang, Y.-T. Tao, Organic Transistor Memory with a Charge Storage Molecular Double-Floating-Gate Monolayer // *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2015**, 7 (18), 9767–9775.
158. М. Г. Спирин, С. Б. Бричкин, В. Ф. Разумов, Фосфоновые кислоты как стабилизирующие лиганды для коллоидных квантовых точек халькогенидов кадмия // *Известия Академии наук. Серия химическая*, **2016** (8), 1902–1909.
159. C. H. R, J. D. Schiffman, R. G. Balakrishna, Quantum dots as fluorescent probes: Synthesis, surface chemistry, energy transfer mechanisms, and applications // *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2018**, 258, 1191–1214.
160. H. Pizova, P. Bobal, An optimized and scalable synthesis of propylphosphonic anhydride for general use // *Tetrahedron Letters*, **2015**, 56 (15), 2014–2017.
161. A. K. Purohit, D. Pardasani, V. Tak, A. Kumar, R. Jain, D. K. Dubey, Mild and efficient esterification of alkylphosphonic acids using polymer-bound triphenylphosphine // *Tetrahedron Letters*, **2012**, 53 (29), 3795–3797.

162. X. Zhao, A. Clifford, R. Poon, R. Mathews, I. Zhitomirsky, Carboxymethyl cellulose and composite films prepared by electrophoretic deposition and liquid-liquid particle extraction // *Colloid and Polymer Science*, **2018**, 296 (5), 927-934.
163. A. R. Patterson, W. Schmitt, R. C. Evans, Lighting Up Two-Dimensional Lanthanide Phosphonates: Tunable Structure-Property Relationships toward Visible and Near-Infrared Emitters // *The Journal of Physical Chemistry C*, **2014**, 118 (19), 10291-10301.
164. W. Yang, T. G. Parker, Z.-M. Sun, Structural chemistry of uranium phosphonates // *Coordination Chemistry Reviews*, **2015**, 303, 86-109.
165. Patent US 20140309339, **2014**, F. Schneider, F. Osterod, H. Bauer, M. Sicken, *Mixtures of diphosphinic acids and alkylphosphonic acids as additives, controlling thermal expansion coefficients of polymers for manufacturing of printed boards in microelectronics*.
166. Patent WO 2018015252, **2018**, H. Bauer, S. Hoerold, M. Sicken, *Phosphinic acid salt-containing fireproofing compositions, production methods and applications*.
167. A. L. L. Garcia, T3P: A convenient and useful reagent in organic synthesis // *Synlett*, **2007** (8), 1328-1329, (*Synlett*).
168. C. S. Demmer, N. Krogsgaard-Larsen, L. Bunch, Review on Modern Advances of Chemical Methods for the Introduction of a Phosphonic Acid Group // *Chem. Rev.*, **2011**, 111 (12), 7981-8006, (*Chem. Rev.*).
169. T. C. Myers, S. Preis, E. V. Jensen, Synthesis of Phosphonic Acids from Alcohols via Sulfonate Esters^{1,2} // *Journal of the American Chemical Society*, **1954**, 76 (16), 4172-4173.
170. R. A. Braun, J. L. Bradfield, C. B. Henderson, N. Mobarrez, Y. H. Sheng, R. A. O'Brien, A. C. Stenson, J. H. Davis, A. Mirjafari, Click chemistry mediated synthesis of bio-inspired phosphonyl-functionalized ionic liquids // *Green Chem.*, **2015**, 17 (2), 1259-1268.
171. A. S. Gazizov, A. V. Smolobochkin, R. A. Turmanov, M. A. Pudovik, A. R. Burirov, O. G. Sinyashin, Synthesis of Phosphaproline Derivatives: A Short Overview // *Synthesis*, **2019**, 51 (18), 3397-3409.
172. А. Н. Пудовик. Новый метод синтеза эфиров фосфиновых и тиофосфиновых кислот // *Успехи химии*, **1954**, 23 (5), 547-580.
173. B. Verbelen, W. Dehaen, K. Binnemans, Selective Substitution of POCl₃ with Organometallic Reagents: Synthesis of Phosphinates and Phosphonates // *Synthesis*, **2018**, 50 (10), 2019-2026.
174. J. Drabowicz, P. Kielbasinski, P. Lyzwa, M. Mikolajczyk, A. Zajac, Alkylphosphonic Acids and derivatives in *Science of Synthesis*, Thieme Group, 2009, vol. 45, ch. 15, p. 679.

175. "(3aR,7aR)-2-Ethyl-2,3,4,5,6,7,8,9-octahydro-1H-1,3-dioxepino[1,3,2-b]oxaphosphole Oxide", in Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis, (S. Hanessian), Wiley, 2001.
176. "Phosphorus(III) Chloride", in Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis (e-EROS), (K. P. Moder), Wiley, 2001.
177. P. A. Clarke, S. Santos, W. H. C. Martin, Combining pot, atom and step economy (PASE) in organic synthesis. Synthesis of tetrahydropyran-4-ones // *Green Chemistry*, 2007, 9 (5), 438-440.
178. A. N. Vereshchagin, M. N. Elinson, Y. E. Anisina, F. V. Ryzhkov, A. S. Goloveshkin, I. S. Bushmarinov, S. G. Zlotin, M. P. Egorov, Pot, atom and step economic (PASE) synthesis of 5-isoxazolyl-5H-chromeno[2,3-b]pyridine scaffold // *Mendeleev Communications*, 2015, 25 (6), 424-426.
179. A. R. Romanov, A. Y. Rulev, I. A. Ushakov, V. M. Muzalevskiy, V. G. Nenajdenko, One-Pot, Atom and Step Economy (PASE) Assembly of Trifluoromethylated Pyrimidines from CF₃-Ynones // *European Journal of Organic Chemistry*, 2017, 2017 (28), 4121-4129.
180. A. N. Vereshchagin, M. N. Elinson, Y. E. Anisina, F. V. Ryzhkov, R. A. Novikov, M. P. Egorov, PASE Pseudo-Four-Component Synthesis and Docking Studies of New 5-C-Substituted 2,4-Diamino-5H-Chromeno[2,3-b]pyridine-3-Carbonitriles // *ChemistrySelect*, 2017, 2 (17), 4593-4597.
181. D. Albouy, G. Etemad-Moghadam, M. Koenig, Phosphorylating Power of Red Phosphorus towards Aldehydes in Basic and in Acidic Media // *European Journal of Organic Chemistry*, 1999, 1999 (4), 861-868.
182. M. Ceppatelli, R. Bini, M. Caporali, M. Peruzzini, High-Pressure Chemistry of Red Phosphorus and Water under Near-UV Irradiation // *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52 (8), 2313-2317.
183. A. Dragulescu-Andrasi, L. Z. Miller, B. Chen, D. T. McQuade, M. Shatruk, Facile Conversion of Red Phosphorus into Soluble Polyphosphide Anions by Reaction with Potassium Ethoxide // *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55 (12), 3904-3908.
184. Г. А. Абакумов, А. В. Пискунов, В. К. Черкасов, И. Л. Федюшкин, В. П. Анаников, Д. Б. Еремин, Е. Г. Гордеев, И. П. Белецкая, А. Д. Аверин, М. Н. Бочкарев, А. А. Трифионов, У. М. Джемилев, В. А. Дьяконов, М. П. Егоров, А. Н. Верещагин, М. А. Сыроешкин, В. В. Жуйков, А. М. Музафаров, А. А. Анисимов, А. В. Арзуманян, Ю. Н. Кононович, М. Н. Темников, О. Г. Синяшин, Ю. Г. Будникова, А. Р. Бурилов, А. А. Карасик, В. Ф. Миронов, П. А. Стороженко, Г. И. Щербакова, Б. А. Трофимов, С. В. Амосова, Н. К. Гусарова, В. А.

- Потапов, В. Б. Шур, В. В. Бурлаков, В. С. Бпгданов, М. В. Андреев, Перспективные точки роста и вызовы элементоорганической химии // *Успехи химии*, **2018**, 87 (5), 393–507, (*Russian Chemical Review*, 2018, 87(5), 393–507).
185. Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов, Химия фосфорорганических соединений на основе элементного фосфора: достижения и горизонты // *Успехи химии*, **2020**, 89 (2), 225–249.
186. M. Jo, A. Dragulescu-Andrasi, L. Z. Miller, C. Pak, M. Shatruk, Nucleophilic Activation of Red Phosphorus for Controlled Synthesis of Polyphosphides // *Inorganic Chemistry*, **2020**, 59 (8), 5483–5489.
187. D. H. R. Barton, J. Zhu, Elemental white phosphorus as a radical trap: a new and general route to phosphonic acids // *Journal of the American Chemical Society*, **1993**, 115 (5), 2071–2072.
188. D. H. R. Barton, R. A. Vonder Embse, The invention of radical reactions. Part 39. The reaction of white phosphorus with carbon-centered radicals. An improved procedure for the synthesis of phosphonic acids and further mechanistic insights // *Tetrahedron*, **1998**, 54 (41), 12475–12496.
189. Н. Г. Фещенко, Т. И. Алексеева, Л. Ф. Иродионова, А. В. Кирсанов, Высшие алкилфосфоновые кислоты и их производные // *Журнал общей химии*, **1967**, 37 (2), 473–478.
190. W. N. Olmstead, Z. Margolin, F. G. Bordwell, Acidities of water and simple alcohols in dimethyl sulfoxide solution // *The Journal of Organic Chemistry*, **2002**, 45 (16), 3295–3299.
191. Н. К. Гусарова, С. И. Шайхудинова, А. М. Реуцкая, Н. И. Иванова, А. А. Татарина, Б. А. Трофимов, Одностадийный синтез несимметричных третичных фосфиноксидов из красного фосфора и органилгалогенидов // *Известия Академии наук. Серия химическая*, **2000**, 49, 1320.
192. Y. Moroi, in *Micelles*, Springer, Boston, 1992, pp. 195–209.
193. "Micelles/Micellar Catalysis", in *Encyclopedia of Catalysis*, (G. Oehme), Wiley, **2002**.
194. T. Dwars, G. Oehme, Complex-Catalyzed Hydrogenation Reactions in Aqueous Media // *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2002**, 344 (3–4), 239–260.
195. "Micelles", in *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, (S. Manne, L. K. Patterson), Academic Press, **2003**.
196. K. Holmberg, Organic Reactions in Microemulsions // *European Journal of Organic Chemistry*, **2007**, 2007 (5), 731–742.
197. V. Chechik, Reactivity in organised assemblies // *Annual Reports Section "B" (Organic Chemistry)*, **2008**, 104, 331.

198. L. Onel, N. J. Buurma, Reactivity in organised assemblies // *Annual Reports Section "B" (Organic Chemistry)*, **2009**, 105, 363.
199. G. La Sorella, G. Strukul, A. Scarso, Recent advances in catalysis in micellar media // *Green Chemistry*, **2015**, 17 (2), 644–683.
200. B. H. Lipshutz, S. Ghorai, M. Cortes-Clerget, The Hydrophobic Effect Applied to Organic Synthesis: Recent Synthetic Chemistry “in Water” // *Chemistry – A European Journal*, **2018**, 24 (26), 6672–6695.
201. B. A. Bhat, B. A. Shairgojray, Applications of Micelles in Catalyzing Organic Reactions // *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, **2020**, 17 (3), 289–296.
202. J. Stawinski, G. Lavén, Palladium(0)-Catalyzed Benzylolation of H-Phosphonate Diesters: An Efficient Entry to Benzylphosphonates // *Synlett*, **2009**, 2009 (02), 225–228.
203. В. Ю. Коровин, С. Б. Рандаревич, С. В. Бодарацкий, В. В. Трачевский, Экстракция скандия их серноокислых растворов ТБФ и ТВЭКС-ТБФ по данным ЯМР ^{31}P и ^{45}Sc // *Журнал неорганической химии*, **1990**, 35 (9), 2404–2408.
204. Н. А. Халтуринский, Н. А. Попова, А. А. Берлин, Горение полимеров и механизм действия антипиренов // *Успехи химии*, **1984**, 53 (2), 326–346.
205. С. З. Ивин, В. К. Промоненков, Реакции соединений с подвижным галоидом. IV. Взаимодействие алкилсульфенхлопридов с алкенилфосфинатами // *Журнал общей химии*, **1967**, 37 (2), 489–492.
206. А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, М. Г. Зимин, Присоединение к эфирам пропенилфосфиновой кислоты нуклеофильных реагентов // *Журнал общей химии*, **1967**, 37 (2), 407–411.
207. Д. Теддер, А. Нехватал, А. Джубб, *Промышленная органическая химия*, Мир, М. 1977.
208. K. P. Langhans, O. Stelzer, J. Svara, N. Weferling, Synthese primärer und sekundärer Phosphane durch selektive Alkylierung von PH_3 unter Phasentransferbedingungen // *Z. Naturforsch. B*, **1990**, 45, 203–211.
209. Б. А. Трофимов, С. Ф. Малышева, Н. К. Гусарова, В. И. Дмитриев, С. И. Шайхудинова, Т. Н. Рахматулина, В. И. Донских, М. Г. Воронков, Реакция красного фосфора с аллилгалогенидами в условиях межфазного катализа // *Журнал общей химии*, **1989**, 59 (8), 1894–11895.
210. B. A. Trofimov, N. K. Gusarova, S. F. Malysheva, T. N. Rakhmatulina, M. G. Voronkov, V. I. Dmitriev, S. I. Shaikhudinova, Superbase-Induced Generation of Phosphide and Phosphinite

- Ions as Applied in Organic Synthesis // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **1991**, 55 (1), 271–274.
211. USA Patent, US 3458581, **1969**, C. Wu, *Tris(disubstituted phosphinyloethyl)-phosphine oxide*.
212. S. Malysheva, B. Sukhov, N. Gusarova, S. Shaikhudinova, T. Kazantseva, N. Belogorlova, V. Kuimov, B. Trofimov, Phosphorylation of allyl halides with white phosphorus // *Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements*, **2003**, 178 (3), 425–429.
213. 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, Реакции элементарного фосфора и фосфина с электрофилами в сверхсложных системах. XV. Фосфорилирование аллилгалогенидов элементарным фосфором // *Журнал общей химии*, **2004**, 74 (7), 1182–1186.
214. Б. Г. Сухов, С. Ф. Малышева, В. А. Куимов, Ю. В. Сметанников, Н. П. Тарасова, А. Н. Лупанов, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов, Реакция активированного красного фосфора с аллилбромидом в условиях межфазного катализа // *Журнал общей химии*, **2004**, 74 (7), 1219–1220.
215. M. Jevaraj, J. Sobhanadri, Dielectric relaxation studies. IV. Allyl bromide and allyl ethers in dilute solutions // *Journal of Physics D: Applied Physics*, **1980**, 13 (10), 1925–1931.
216. M. Jevaraj, J. Sobhanadri, Dielectric relaxation studies. III. Allyl bromide and allyl ethers in liquid state // *Canadian Journal of Physics*, **1981**, 59 (11), 1690–1695.
217. С. И. Шайхудинова, автореферат к.х.н., ИрИХ СО РАН, **1993**.
218. Л. И. Тимошенко, С. Ф. Малышева, В. Г. Самойлов, С. М. Маркосян, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов, Смесь трис(пропенил)фосфиноксидов – новый эффективный собиратель для флотации медно-никелевых руд // *Химическая технология*, **2008**, 9 (4), 166–167.
219. Л. И. Тимошенко, С. Ф. Малышева, В. Г. Самойлов, С. М. Маркосян, В. А. Куимов, СПб, **2005**.
220. Д. В. Кузнецов, В. П. Удилов, Б. В. Тимохин, С. Ф. Малышева, Г. В. Плотникова, Снижение горючести поливинилхлоридных пластизолов новыми фосфорсодержащими антипиренами // *Пожаровзрывобезопасность*, **2007**, 16 (1), 26–28.
221. К. Л. Кузнецов, В. П. Удилов, С. Ф. Малышева, Г. В. Плотникова, В. Ю. Селезнев, Исследование механизма снижения горючести поливинилхлоридных пластизолов при введении фосфорсодержащих антипиренов // *Пожаровзрывобезопасность*, **2008**, 17 (3), 57–59.

222. Г. В. Плотникова, К. Л. Кузнецов, С. Ф. Малышева, В. П. Удилов, В. Ю. Селезнев, Н. А. Белогорлова, В. А. Куимов, Механические свойства поливинилхлоридных пластизолой, содержащих новые антипирены // *Пластические массы*, **2009** (3), 41-45.
223. *Промышленные хлорорганические продукты*, Химия, М, 1978.
224. "Benzyl Chloride and Other Side-Chain-Chlorinated Aromatic Hydrocarbons", in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, (K.-A. Lipper, E. Löser, O. Brücher), Wiley-VCH, **2017**.
225. R. C. Hinton, F. G. Mann, 569. Triethylenediphosphine (1 : 4-diphosphabicyclo[2 : 2 : 2]-octane) // *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2835-2843.
226. *USA Pat.*, US4053518A, **1977**, N. A. Weston, R. L. Hillard, *Process for tris(aralkyl)phosphines*.
227. Б. А. Трофимов, Н. К. Гусарова, С. Ф. Малышева, С. И. Шайхудинова, Н. А. Белогорлова, Т. И. Казанцева, Б. Г. Сухов, Г. В. Плотникова, Реакции элементарного фосфора и фосфина с электрофилами в сверхосновных системах. XVI. Фосфорилирование бензилхлорида элементарным фосфором и фосфином // *Журнал общей химии*, **2005**, 75 (5), 724-728.
228. 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. Толстикова, Б. А. Трофимов, Реакции элементарного фосфора и фосфина с электрофилами в сверхосновных системах. XIX. Формирование С-Р связи с участием элементарного фосфора при микроволновом содействии // *Журнал общей химии*, **2007**, 77 (3), 449-454, (*Rus. J. Gen. Chem. 2007, vol. 77(3), p.415-420*).
229. В. В. Москва, Растворители в органической химии // *Соросовский образовательный журнал*, **1999** (4), 44-50.
230. Д. В. Кузнецов, В. А. Раев, Г. Л. Куранов, О. В. Арапов, Р. Р. Костиков, Применение микроволнового излучения в синтезе органических соединений // *Журнал органической химии*, **2005**, 41 (12), 1757-1786.
231. С. П. Губин, Н. А. Катаева, Г. Б. Хомутов, Перспективные направления наноауки: химия наночастиц полупроводниковых материалов // *Известия АН. Серия химическая*, **2005** (4), 811-836, (*Russ. Chem. Bull. 2005, 54(4), 827-852*).
232. R. Pavithran, M. L. P. Reddy, S. A. Junior, R. O. Freire, G. B. Rocha, P. P. Lima, Synthesis and Luminescent Properties of Novel Europium(III) Heterocyclic β -Diketone Complexes with Lewis Bases: Structural Analysis Using the Sparkle/AM1 Model // *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005** (20), 4129-4137.
233. Patent US 8921442, **2014**, P. Seeberger, H. Gruetzmacher, K. Tauer, J. Braeuer, P. Laurino, *Ultra fast process for the preparation of polymer nanoparticles*.

234. Patent US 8053605, **2011**, J.-H. Choi, D.-H. Ko, S.-S. Eom, S.-G. Lee, M.-H. Hong, O.-H. Kwon, *Phosphorus-containing catalyst composition and hydroformylation process using the same*.
235. Patent KR 2010092169, **2010**, J. H. Choi, D. H. Ko, S. S. Eom, M. H. Hong, O. H. Kwon, D. C. Kim, *Method for the preparation of aldehyde using phosphorus-containing catalyst composition*.
236. Patent CN 104263224, **2015**, C. Hu, *Cold- and water-resistant polymer damping coatings*.
237. Patent KR 2014044479, **2014**, J. J. Myung, *Resist stripping composition with excellent anti-corrosion effect utilized for stripping resist*.
238. Patent JP 2012188776, **2012**, I. Ujino, S. Tatemoto, M. Okusawa, *Manufacture of synthetic fibers, fusion-preventing agents therefor, and prevention of fusion in hot drawing and/or heat treatment*.
239. Г. В. Плотникова, А. Н. Егоров, А. К. Халлиулин, Н. К. Гусарова, С. И. Шайхудинова, // *Пожаровзрывобезопасность*, **2002** (5), 24.
240. Г. В. Плотникова, А. Н. Егоров, А. К. Халлиулин, С. Ф. Малышева, С. И. Шайхудинова, *Огнестойкость пластизолой ПВХ с фосфорсодержащими добавками // Пластические массы*, **2002** (11), 25-27.
241. А. К. Халлиулин, А. Н. Егоров, Г. В. Плотникова, А. В. Бойков, Улучшение огнестойкости полимерных композитов и строительных материалов // *Техника машиностроения*, **2004** (3), 31-44.
242. Patent JP 2008208161, **2008**, T. Suzuki, M. Aoyama, K. Tsutsumi, T. Masatomi, M. Sasaki, T. Okuyama, *Fire-resistant thermoplastic compositions containing polyorganosiloxanes with good production stability and fabrics using them*.
243. Г. В. Плотникова, С. Ф. Малышева, Н. К. Гусарова, А. К. Халлиулин, В. П. Удилов, К. Л. Кузнецов, Триорганилфосфиноксиды - эффективные замедлители горения поливинилхлоридных пластизолой // *Журнал прикладной химии*, **2008**, 81 (2), 314-319, (*Russian Journal of Applied Chemistry (2008), 81(2), 304-309*).
244. Patent US 20070026348, **2007**, K. Ohzeki, Y. Yoshioka, *Black and white photothermographic material and image forming method*.
245. US 20030199705, **2003**, S. Ueno, T. Shinohara, M. Aramata, Y. Tanifuji, T. Inukai, H. Ishizaka, *Preparation of organohalosilanes via copper catalyzed reaction of metallic silicon with organo halide in presence of phosphine chalcogenide*.

246. В. В. Вершаль, Е. Н. Медведева, Е. С. Фесенко, Н. А. Рыбальченко, С. Ф. Малышева, Н. А. Белогорлова, Использование органических фосфиноксидов при пероксидной отбелке целлюлозы // *Журнал прикладной химии*, **1998**, 71 (9), 1541-1544.
247. Н. К. Гусарова, Н. И. Иванова, А. М. Реуцкая, С. Н. Арбузова, Б. А. Трофимов, Синтез Е-олефинов и дибензилфосфиновой кислоты из трибензилфосфиноксида и альдегидов // *Журнал общей химии*, **1999**, 69 (11), 1922, (*Russian Journal of General Chemistry (1999)*, 69(11), 1839-1840).
248. Н. И. Иванова, А. М. Реуцкая, С. Н. Арбузова, Л. В. Байкалова, А. В. Афонин, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов, Реакция 1-алкил-2-формилимидазола с трибензилфосфиноксидом: пример синтеза гетероциклических аналогов стильбена // *Химия гетероциклических соединений*, **2000** (2), 262-264, (*Chemistry of Heterocyclic Compounds (2000)*, 36(2), 221-222).
249. Н. К. Гусарова, Н. И. Иванова, А. М. Реуцкая, С. Н. Арбузова, Л. В. Байкалова, Э. Н. Дерягина, Н. В. Руссавская, Б. А. Трофимов, Реакция трибензилфосфиноксида с альдегидами // *Журнал органической химии*, **2001**, 37 (12), 1807-1811, (*Russian Journal of Organic Chemistry (2001)*, 37(12), 1726-1730).
250. Н. И. Иванова, Н. К. Гусарова, А. М. Реуцкая, С. И. Шайхудинова, С. Н. Арбузова, Б. А. Трофимов, Третичные фосфиноксиды в реакции с бензальдегидом // *Журнал общей химии*, **2003**, 73 (6), 927-929, (*Russian Journal of General Chemistry (2003)*, 73(6), 877-879).
251. А. В. Кирсанов, Л. П. Журавлева, М. И. Золя, Г. Л. Бутова, М. Г. Сулейманова, Гидрирование бензилфосфоновой кислоты, дибензилфосфорной кислоты и трибензилфосфиноксида // *Журнал общей химии*, **1967**, 37 (2), 510.
252. J. N. Moore, N. M. Laskay, K. S. Duque, S. P. Kelley, R. D. Rogers, K. H. Shaughnessy, Synthesis of 4-sulfonatobenzylphosphines and their application in aqueous-phase palladium-catalyzed cross-coupling // *Journal of Organometallic Chemistry*, **2015**, 777, 16-24.
253. *France Pat.*, FR 2932181 A1, **2009**, C. Petit, A. Favre Reguillon, M. Lemaire, G. Mignani, *Process for preparation of phosphorus(III) compounds by Lewis acid-catalyzed reduction of functional groups comprising oxidized phosphorus by hydrosiloxanes*.
254. E. R. N. Bornancini, R. A. Rossi, Formation and reactions of diorganophosphinite ions in liquid ammonia. Synthesis of triorganophosphine oxides by the $S_{RN}1$ mechanism // *The Journal of Organic Chemistry*, **1990**, 55 (8), 2332-2336.

255. Б. В. Тимохин, М. В. Казанцева, Д. Г. Блажев, А. Г. Реуцкая, Н. К. Гусарова, Легкий обмен фосфорильного кислорода на серу и селен в оксидах третичных фосфинов // *Журнал общей химии*, **2002**, 72 (10), 1751.
256. W. Przychodzeń, Mechanism of the Reaction of Lawesson's Reagent with N-Alkylhydroxamic Acids // *European Journal of Organic Chemistry*, **2005**, 2005 (10), 2002-2014.
257. М. В. Казанцева, Д. Г. Блажев, А. М. Реуцкая, Б. В. Тимохин, Соли хлорфосфония из оксидов третичных фосфинов и хлорокиси фосфора // *Журнал общей химии*, **2000**, 70 (7), 1225.
258. E. S. Matyugina, V. T. Valuev-Elliston, A. O. Chizhov, S. N. Kochetkov, A. L. Khandazhinskaya, HIV-1 non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors: incorporation of benzylphosphonate moiety for solubility improvement // *Mendeleev Communications*, **2016**, 26 (2), 114-116.
259. J. J. Becker, M. R. Gagné, Exploiting the Synergy between Coordination Chemistry and Molecular Imprinting in the Quest for New Catalysts // *Acc.Chem. Res.*, **2004**, 37 (10), 798-804.
260. B. M. L. Diosa, I. F. J. Vankelecom, P. A. Jacobs, Aspects of Immobilisation of Catalysts on Polymeric Supports // *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2006**, 348 (12-13), 1413-1446.
261. X. Chen, H. Zhu, W. Wang, H. Du, T. Wang, L. Yan, X. Hu, Y. Ding, Multifunctional Single-Site Catalysts for Alkoxy carbonylation of Terminal Alkynes // *ChemSusChem*, **2016**, 9 (17), 2451-2459.
262. Б. Г. Сухов, С. Ф. Малышева, Е. Ф. Мартынович, А. И. Илларионов, В. В. Тирский, А. А. Старченко, М. А. Дубровина, Н. А. Белогорлова, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов, Первые фосфорорганические нелинейно-оптические среды // *ДАН*, **2004**, 394 (6), 773-774.
263. T. G. Goodson, Optical Excitations in Organic Dendrimers Investigated by Time-Resolved and Nonlinear Optical Spectroscopy // *Accounts of Chemical Research*, **2005**, 38 (2), 99-107.
264. Н. К. Гусарова, В. А. Куимов, С. Ф. Малышева, Б. Г. Сухов, Б. А. Трофимов, Хемоселективная реакция красного фосфора с 4-винилбензилхлоридом: удобный метод синтеза трис(4-винилбензил)фосфиноксида // *Журнал общей химии*, **2006**, 76 (2), 342-343.
265. Г. В. Плотникова, А. Н. Егоров, А. К. Халлиулин, Б. Г. Сухов, С. Ф. Малышева, Н. А. Белогорлова, Доступные фосфорорганические соединения как замедлители горения // *Пожаровзрывобезопасность*, **2003**, 12 (6), 26-29.
266. Г. В. Плотникова, А. В. Корнилов, А. Н. Егоров, А. К. Халлиулин, С. Ф. Малышева, Н. К. Гусарова, Н. А. Чернышева, Воспламенение и самовоспламенение поливинилхлоридных

- пластизолой с добавками фосфорорганических соединений // *Пожаровзрывобезопасность*, 2004, 13 (4), 25–27.
267. Г. В. Плотникова, А. В. Корнилов, А. К. Халлиулин, Н. К. Гусарова, Б. В. Тимохин, С. Ф. Малышева, Влияние палыгорскитовой глины и фосфорсодержащих соединений на дымообразующую способность поливинилхлоридных пластизолой // *Пожарная безопасность*, 2004 (4), 69–71.
268. Г. В. Плотникова, А. В. Корнилов, А. К. Халлиулин, С. Ф. Малышева, Н. А. Белогорлова, Н. К. Гусарова, Б. В. Тимохин, Показатели пожарной опасности пластифицированного поливинилхлорида с добавками фосфорсодержащих замедлителей горения in сб.: *Вестник ВСИ МВД*, 2004, vol. 2, ch. 29, pp. 76–77.
269. Г. В. Плотникова, К. Л. Кузнецов, С. Ф. Малышева, Н. К. Гусарова, Н. А. Белогорлова, А. К. Халлиулин, Механизм замедления процессов горения поливинилхлоридных пластизолой // *Пластические массы*, 2012 (10), 10–14.
270. M. Herberhold, W. Milius, A. Pfeifer, Dinuclear Derivatives of $Mn_2(CO)_{10}$ with the Ligand Tri(1-Cyclohepta- 2,4,6-Trienyl)Phosphane, $P(C_7H_7)_3$, and their Oxidative Cleavage // *Zeitschrift für Naturforschung B*, 2003, 58 (1), 1–10.
271. С. И. Шайхудинова, Т. И. Казанцева, Н. К. Гусарова, В. И. Дмитриев, Б. А. Трофимов, Реакции элементного фосфора и фосфина с электрофилами в сверхосновных системах. XI. Фосфорилирование 4-метоксибензилхлорида элементным фосфором и фосфином // *Журнал общей химии*, 2001, 71 (1), 64–67.
272. В. А. Куимов, Н. К. Гусарова, С. Ф. Малышева, Б. Г. Сухов, Ю. В. Сметанников, Н. П. Тарасова, А. В. Гусаров, Б. А. Трофимов, Реакции элементного фосфора и фосфина с электрофилами в сверхосновных системах. XVIII. Фосфорилирование 1-(хлорметил)нафталина элементным фосфором // *Журнал общей химии*, 2006, 76 (5), 744–749.
273. R. Kreiter, R. J. M. Klein Gebbink, G. van Koten, Design and synthesis of tris[bis(benzylammonium)aryl]phosphines with bulky meta-substituents // *Tetrahedron*, 2003, 59 (22), 3989–3997.
274. V. Maraval, R. Laurent, P. Marchand, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, Accelerated methods of synthesis of phosphorus-containing dendrimers // *Journal of Organometallic Chemistry*, 2005, 690 (10), 2458–2471.
275. A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, Nanomaterials Based on Phosphorus Dendrimers // *Accounts of Chemical Research*, 2004, 37 (6), 341–348.

276. И. П. Белецкая, А. В. Чучурюкин, Синтез и свойства функционально замещенных дендримеров // *Успехи химии*, **2000**, 69 (8), 699–720.
277. I. P. Beletskaya, A. V. Chuchurjukin, H. P. Dijkstra, G. P. M. van Klink, G. van Koten, Conjugated G0 metallo-dendrimers, functionalized with tridentate ‘pincer’-type ligands // *Tetrahedron Letters*, **2000**, 41 (7), 1081–1085.
278. N. T. S. Phan, M. Van Der Sluys, C. W. Jones, On the Nature of the Active Species in Palladium Catalyzed Mizoroki–Heck and Suzuki–Miyaura Couplings – Homogeneous or Heterogeneous Catalysis, A Critical Review // *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2006**, 348 (6), 609–679.
279. A.-Y. Peng, Y.-X. Ding, The Synthesis of Phosphaisocoumarins by Cu(I)-Catalyzed Intramolecular Cyclization of α -Ethylnylphenylphosphonic Acid Monoesters // *Journal of the American Chemical Society*, **2003**, 125 (49), 15006–15007.
280. A.-Y. Peng, Y. X. Ding, Synthesis of 2H-1,2-Oxaphosphorin 2-Oxides via Ag₂CO₃-Catalyzed Cyclization of (Z)-2-Alken-4-ynylphosphonic Monoesters // *Organic Letters*, **2005**, 7 (15), 3299–3301.
281. P. Wei, Y.-X. Ding, Cu(I)-Catalyzed Cyclized Coupling Reaction of α -Ethylnylphenylphosphonic Acid Monoesters with Allyl Bromide // *Synlett*, **2005** (4), 599–602.
282. Ю. А. Лейкин, Т. А. Черкасова, И. В. Кумпаненко, А. В. Рошин, Высокоселективные гемо- и энтеросорбционные системы на основе полимерных ионитов для оперативной детоксикации организма // *Российский Химический Журнал*, **2006**, 50 (5), 69–76.
283. Г. В. Мясоедова, В. А. Никашина, Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред // *Российский Химический Журнал*, **2006**, 50 (5), 55–63.
284. С. В. Борисов, М. А. Ваниев, Н. В. Сидоренко, С. Ф. Малышева, Н. К. Гусарова, Н. А. Белогорлова, И. А. Новаков, Изучение влияния полидивинилфосфиновой кислоты на свойства сополимеров, полученных полимеризацией растворов поливинилбутираля в смеси метакрилатных мономеров // *Известия ВолгГТУ*, **2018** (12 (222)), 103–106.
285. Б. Н. Ласкорин, А. В. Кирсанов, Н. Г. Жукова, и др., // *ЖПХ*, **1984**, 57 (1), 123–127.
286. V. M. L. Dicos, I. F. J. Vankelecom, P. A. Jacobs, Aspects of Immobilisation of Catalysts on Polymeric Supports // *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2006**, 348 (12–13), 1413–1446.
287. C. Copéret, J. M. Basset, Strategies to Immobilize Well-Defined Olefin Metathesis Catalysts: Supported Homogeneous Catalysis vs. Surface Organometallic Chemistry // *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2007**, 349 (1–2), 78–92.
288. E. D. Weil, S. V. Levchik, M. Ravey, W. Zhu, A Survey of Recent Progress in Phosphorus-Based Flame Retardants and Some Mode of Action Studies // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **1999**, 144 (1), 17–20.

289. С. Ф. Малышева, В. А. Куимов, Б. Г. Сухов, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов, Прямой синтез трехмерного сетчатого полимера трис(4-винилбензил)фосфиноксида из 4-винилбензилхлорида и красного фосфора // *Докл. АН*, **2008**, 418 (1), 56-58.
290. R. J. Chew, Y. H. Huang, Y. X. Li, S. A. Pullarkat, P. H. Leung, Enantioselective Addition of Diphenylphosphine to 3-Methyl-4-nitro-5-alkenylisoxazoles // *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2013**, 355 (7), 1403-1408.
291. Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов, С. Ф. Малышева, Б. Г. Сухов, В. А. Куимов, Н. А. Белогорова, В. И. Смирнов, Н. Б. Курманкулов, Удобный синтез три(1-нафтилметил)фосфиноксида: на пути к направленному дизайну комплексообразующих люминофоров // *Журнал общей химии*, **2004**, 74 (4), 695-696.
292. Б. А. Трофимов, С. Ф. Малышева, Т. Н. Рахматулина, А. В. Гусаров, Н. К. Гусарова, Реакции элементарного фосфора с электрофилами в сверхосновных системах. IV. Взаимодействие красного фосфора со стиролом // *Журнал общей химии*, **1991**, 61 (9), 1955-1958.
293. С. Н. Арбузова, Н. К. Гусарова, С. Ф. Малышева, Л. Брандсма, А. И. Албанов, Б. А. Трофимов, Реакция красного фосфора с электрофилами в сверхосновных системах. VIII. Реакция красного фосфора и фосфина с арилалкенами // *Журнал общей химии*, **1996**, 66 (1), 56-60.
294. M. Baudler, C. Adamek, S. Opiela, H. Budzikiewicz, D. Ouzounis, Alkali-Metal Hydrogen Tetraphosphides, MHP_4 ? the First Salts of Bicyclo[1.1.0]tetraphosphane // *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1988**, 27 (8), 1059-1061.
295. H. Schmidbaur, A. Bauer, An Improved Preparation of Tris(trimethylsilyl)heptaphosphine // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **1995**, 102 (1-4), 217-219.
296. V. Miluykov, A. Kataev, O. Sinyashin, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, Facile Routes to Sodium Tetradecaphosphide Na_4P_{14} and Molecular Structure of $Na_4(DME)_7.5P_{14}$ and $Na_4(en)_6P_{14}$ (DME = 1,2-dimethoxyethane; en = ethylenediamine) // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **2006**, 632 (10-11), 1728-1732.
297. Y. Li, S. Jiang, Y. Qian, Y. Han, J. Zhou, T. Li, L. Xi, N. Lin, Y. Qian, Amine-induced phase transition from white phosphorus to red/black phosphorus for Li/K-ion storage // *Chemical Communications*, **2019**, 55 (47), 6751-6754.
298. E. Haak, I. Bytschkov, S. Doye, A One-Pot Procedure for the Synthesis of α -Amino Phosphonates from Alkynes // *European Journal of Organic Chemistry*, **2002**, 2002 (3), 457-463.

299. Ю. Е. Вельтишев, Э. А. Юрьева, А. Н. Кудрин, А. М. Корытный, О. Г. Архипова, Н. В. Алексеева, Л. В. Криницкая, В. К. Щербаков, Е. А. Варсанович, Биологически активные фосфоновые кислоты и их производные (обзор) // *Хим.-фарм. ж.*, **1983** (3), 282-290.
300. P. Finocchiaro, S. Failla, 1-Amino-1-Arylmethyl Phosphonic Acid Derivatives. Syntheses, Characterization and Complexing Properties // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **1996**, 109 (1), 189-192.
301. T. Kurz, D. Geffken, C. Wackendorff, Hydroxyurea Analogues of Fosmidomycin // *Zeitschrift für Naturforschung B*, **2003**, 58 (1), 106-110.
302. N. Stock, T. Bein, High-Throughput Synthesis of Phosphonate-Based Inorganic-Organic Hybrid Compounds under Hydrothermal Conditions // *Angewandte Chemie International Edition*, **2004**, 43 (6), 749-752.
303. Y. Cabon, H. Kleijn, M. A. Siegler, A. L. Spek, R. J. M. K. Gebbink, B.-J. Deelman, Dichlorostannylene complexes of group 10 metals, a unique bonding mode stabilized by bridging 2-pyridyldiphenylphosphine ligands // *Dalton Transactions*, **2010**, 39 (9), 2423-2427.
304. J. Liu, C. Jacob, K. J. Sheridan, F. Al-Mosule, B. T. Heaton, J. A. Iggo, M. Matthews, J. Pelletier, R. Whyman, J. F. Bickley, A. Steiner, The synthesis of, and characterization of the dynamic processes occurring in Pd(ii) chelate complexes of 2-pyridyldiphenylphosphine // *Dalton Transactions*, **2010**, 39 (34), 7921-7935.
305. B. A. Trofimov, A. V. Artem'ev, S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, N. A. Belogorlova, A. O. Korocheva, Y. V. Gatilov, V. I. Mamatyuk, Expedient one-pot organometallics-free synthesis of tris(2-pyridyl)phosphine from 2-bromopyridine and elemental phosphorus // *Tetrahedron Letters*, **2012**, 53 (19), 2424-2427.
306. C. J. Whiteoak, J. D. Nobbs, E. Kiryushchenkov, S. Pagano, A. J. P. White, G. J. P. Britovsek, Tri(pyridylmethyl)phosphine: The Elusive Congener of TPA Shows Surprisingly Different Coordination Behavior // *Inorganic Chemistry*, **2013**, 52 (12), 7000-7009.
307. E. I. Musina*, I. D. Strel'nik, T. I. Fesenko, D. B. Krivolapov, A. A. Karasik, E. Hey-Hawkins, O. G. Sinyashin, Nickel(II) Complexes of Novel P,N-Heterocycles Based on Pyridylphosphines // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **2013**, 188 (1-3), 59-60.
308. M. D. Le Page, B. O. Patrick, S. J. Rettig, B. R. James, 2-Pyridyl-phosphine and -diphosphine complexes of nickel(II), and their aqueous solution chemistry // *Inorganica Chimica Acta*, **2015**, 425, 198-210.
309. A. V. Artem'ev, N. K. Gusarova, V. A. Shagun, S. F. Malysheva, V. I. Smirnov, T. N. Borodina, B. A. Trofimov, Complexation of tris(2-pyridyl)phosphine chalcogenides with copper(I) halides.

- The selective formation of scorpionate complexes, [Cu(N,N',N''-2-Py₃PX)Hal] (X=O, S and Se) // *Polyhedron*, **2015**, 90, 1-6.
310. A. V. Artem'ev, N. K. Gusarova, S. F. Malysheva, N. A. Belogorlova, O. N. Kazheva, G. G. Alexandrov, O. A. Dyachenko, B. A. Trofimov, Unexpected N,N'-coordination of tris(2-pyridyl)-phosphine chalcogenides to PdCl₂ // *Mendeleev Communications*, **2015**, 25 (3), 196-198.
311. T. F. Vaughan, J. L. Spencer, Synthesis, properties and group 10 metal complexes of a bis(dipyridylphosphinomethyl)phenyl pincer ligand // *Inorganica Chimica Acta*, **2016**, 442, 24-29.
312. A. V. Artem'ev, A. V. Kashevskii, A. S. Bogomyakov, A. Y. Safronov, A. O. Sutyryna, A. A. Telezhkin, I. V. Sterkhova, Variable coordination of tris(2-pyridyl)phosphine and its oxide toward M(hfac)₂: a metal-specifiable switching between the formation of mono- and bis-scorpionate complexes // *Dalton Transactions*, **2017**, 46 (18), 5965-5975.
313. A. Kermagoret, F. Tomicki, P. Braunstein, Nickel and iron complexes with N,P,N-type ligands: synthesis, structure and catalytic oligomerization of ethylene // *Dalton Transactions*, **2008** (22), 2945-2955.
314. P. Kumar, A. K. Singh, S. Sharma, D. S. Pandey, Structures, preparation and catalytic activity of ruthenium cyclopentadienyl complexes based on pyridyl-phosphine ligand // *Journal of Organometallic Chemistry*, **2009**, 694 (22), 3643-3652.
315. P. Kumar, A. K. Singh, M. Yadav, P.-z. Li, S. K. Singh, Q. Xu, D. S. Pandey, Synthesis and characterization of ruthenium(II) complexes based on diphenyl-2-pyridylphosphine and their applications in transfer hydrogenation of ketones // *Inorganica Chimica Acta*, **2011**, 368 (1), 124-131.
316. A. V. Artem'ev, E. P. Doronina, M. I. Rakhmanova, A. O. Sutyryna, I. Y. Bagryanskaya, P. M. Tolstoy, A. L. Gushchin, A. S. Mazur, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov, Luminescent CuI thiocyanate complexes based on tris(2-pyridyl)phosphine and its oxide: from mono-, di- and trinuclear species to coordination polymers // *New Journal of Chemistry*, **2016**, 40 (12), 10028-10040.
317. E. I. Musina, A. V. Shamsieva, I. D. Strel'nik, T. P. Gerasimova, D. B. Krivolapov, I. E. Kolesnikov, E. V. Grachova, S. P. Tunik, C. Bannwarth, S. Grimme, S. A. Katsyuba, A. A. Karasik, O. G. Sinyashin, Synthesis of novel pyridyl containing phospholanes and their polynuclear luminescent copper(I) complexes // *Dalton Transactions*, **2016**, 45 (5), 2250-2260.

318. M. Wallesch, D. Volz, D. M. Zink, U. Schepers, M. Nieger, T. Baumann, S. Bräse, Bright Coppertunities: Multinuclear CuI Complexes with N-P Ligands and Their Applications // *Chemistry - A European Journal*, **2014**, 20 (22), 6578-6590.
319. J. R. n. Luque-Ortega, P. Reuther, L. Rivas, C. Dardonville, New Benzophenone-Derived Bisphosphonium Salts as Leishmanicidal Leads Targeting Mitochondria through Inhibition of Respiratory Complex II // *Journal of Medicinal Chemistry*, **2010**, 53 (4), 1788-1798.
320. A. Nemati Kharat, A. Bakhoda, S. Foroutannejad, C. Foroutannejad, Molecular Structure and Antimicrobial Activity of a Luminescent Dinuclear Silver(I) Complex of Phenyl-bis(2-pyridyl)phosphine // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **2011**, 637 (14-15), 2260-2264.
321. C.-M. Tang, X.-L. Li, G.-Y. Wang, A highly efficient catalyst for direct synthesis of methyl acrylate via methoxycarbonylation of acetylene // *Korean Journal of Chemical Engineering*, **2012**, 29 (12), 1700-1707.
322. T. A. Shuttleworth, A. M. Miles-Hobbs, P. G. Pringle, H. A. Sparkes, 2-Pyridyl substituents enhance the activity of palladium-phospha-adamantane catalysts for the methoxycarbonylation of phenylacetylene // *Dalton Transactions*, **2017**, 46 (1), 125-137.
323. C.-Y. Kuo, Y.-S. Fuh, J.-Y. Shiue, S. Joyce Yu, G.-H. Lee, S.-M. Peng, Syntheses and chemistry of Tris(2-pyridyl)phosphine complexes of Group VI transition metals. X-ray structural studies of the molybdenum complexes // *Journal of Organometallic Chemistry*, **1999**, 588 (2), 260-267.
324. H.-S. Wang, S. J. Yu, Tandem reactions of Friedel-Crafts/aldehyde cyclotrimerization catalyzed by an organotungsten Lewis acid // *Tetrahedron Letters*, **2002**, 43 (6), 1051-1055.
325. K. Kurtev, D. Ribola, R. A. Jones, D. J. Cole-Hamilton, G. Wilkinson, Tris(2-pyridyl)phosphine complexes of ruthenium(II) and rhodium(I). Hydroformylation of hex-1-ene by rhodium complexes // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **1980** (1), 55-58.
326. A. Karam, R. Tenia, M. Martínez, F. López-Linares, C. Albano, A. Diaz-Barrios, Y. Sánchez, E. Catari, E. Casas, S. Pekerar, A. Albornoz, Iron(II) and cobalt(II) tris(2-pyridyl)phosphine and tris(2-pyridyl)amine catalysts for the ethylene polymerization // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2007**, 265 (1-2), 127-132.
327. A. Nemati Kharat, B. Tamaddoni Jahromi, A. Bakhoda, Manganese(II), cobalts(II) and nickel(II) complexes of tris(2-pyridyl)phosphine and their catalytic activity toward oxidation of tetralin // *Transition Metal Chemistry*, **2011**, 37 (1), 63-69.
328. H. Jaafar, H. Li, L. C. Misal Castro, J. Zheng, T. Roisnel, V. Dorcet, J.-B. Sortais, C. Darcel, Phosphane-Pyridine Iron Complexes: Synthesis, Characterization and Application in

- Reductive Amination through the Hydrosilylation Reaction // *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2012**, 2012 (22), 3546–3550.
329. T. Miura, I. E. Held, S. Oishi, M. Naruto, S. Saito, Catalytic hydrogenation of unactivated amides enabled by hydrogenation of catalyst precursor // *Tetrahedron Letters*, **2013**, 54 (21), 2674–2678.
330. C. Hettstedt, M. Unglert, R. J. Mayer, A. Frank, K. Karaghiosoff, Methoxyphenyl Substituted Bis(picoly)phosphines and Phosphine Oxides // *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2016**, 2016 (9), 1405–1414.
331. C. Hettstedt, P. Köstler, E. Ceylan, K. Karaghiosoff, Synthesis of the first representatives of amino bis(picoly) and amino bis(quinaldinyl) phosphines // *Tetrahedron*, **2016**, 72 (23), 3162–3170.
332. Н. К. Гусарова, С. И. Шайхудинова, Т. И. Казанцева, Б. Г. Сухов, В. И. Дмитриев, Л. М. Синеговская, Ю. В. Сметанников, Н. П. Тарасова, Б. А. Трофимов, Реакция винилпиридинов с активными модификациями элементного фосфора в системе KOH-ДМСО // *XTC*, **2001** (5), 628–632, (*Chem Heterocyclic Comp.* 2001;37:576–580).
333. Z. P. Pai, P. V. Berdnikova, A. G. Tolstikov, O. N. Roor, T. B. Khlebnikova, N. K. Gusarova, S. F. Malysheva, N. I. Ivanova, B. A. Trofimov, Catalytic oxidation of organic substrates with hydrogen peroxide in two-phase systems in the presence of peroxy-polyoxotungstates containing organic ligands // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **2009**, 94 (2), 319–326.
334. S. N. Arbuzova, P. A. Volkov, N. I. Ivanova, N. K. Gusarova, L. I. Larina, O. N. Kazheva, G. G. Alexandrov, O. A. Dyachenko, B. A. Trofimov, Synthesis and structural characterization of novel zinc(II) and cadmium(II) complexes with pyridine-phosphine chalcogenide ligands // *Journal of Organometallic Chemistry*, **2011**, 696 (10), 2053–2058.
335. H. Han, M. Elsmaili, S. A. Johnson, Diligating Tripodal Amido-Phosphine Ligands: the Effect of a Proximal Antipodal Early Transition Metal on Phosphine Donor Ability in a Building Block for Heterometallic Complexes // *Inorg. Chem.*, **2006**, 45 (18), 7435–7445.
336. H. Yang, N. Lugan, R. Mathieu, Study of the Bonding Properties of the New Ligands C₅H₃N(2-R')(6-CH₂PPhR) toward Rhodium(I). Evidence for a Dynamic Competition for Bonding between O- and N-Donor Centers When R = o-Anisyl, R' = Me // *Organometallics*, **1997**, 16 (10), 2089–2095.
337. A. Jansen, S. Pitter, Synthesis of Hemilabile P,N Ligands: ω-2-Pyridyl-n-alkylphosphines // *Monatshette für Chemie / Chemical Monthly*, **1999**, 130 (6), 783–794.

338. F. Hung-Low, A. Renz, K. K. Klausmeyer, The Variable Binding Modes of Phenylbis(pyrid-2-ylmethyl)phosphane and Bis(pyrid-2-ylmethyl) Phenylphosphonite with AgI and CuI // *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2009**, 2009 (20), 2994-3002.
339. S. Liu, R. Peloso, P. Braunstein, Palladium and iridium complexes with a N,P,N-bis(pyridine)phenylphosphine ligand // *Dalton Transactions*, **2010**, 39 (10), 2563-2572.
340. S. Liu, R. Peloso, R. Pattacini, P. Braunstein, Electrophilic activation and the formation of an unusual Tl⁺/Cr³⁺ tetranuclear ion-complex adduct // *Dalton Transactions*, **2010**, 39 (34), 7881-7883.
341. H.-F. Lang, P. E. Fanwick, R. A. Walton, Synthesis and structural studies of dimolybdenum(V), palladium(II) and dicopper(I) complexes that contain mixed pyridyl-iso-propylphosphine ligands // *Inorganica Chimica Acta*, **2002**, 328 (1), 232-236.
342. M. E. Bluhm, C. Folli, O. Walter, M. Döring, Nitrogen- and phosphorus-coordinated nickel(II) complexes as catalysts for the oligomerization of ethylene // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2005**, 229 (1-2), 177-181.
343. F. Speiser, P. Braunstein, L. Saussine, Catalytic Ethylene Dimerization and Oligomerization: Recent Developments with Nickel Complexes Containing P,N-Chelating Ligands // *Accounts of Chemical Research*, **2005**, 38 (10), 784-793.
344. S. Liu, R. Pattacini, P. Braunstein, Reactions between an Ethylene Oligomerization Chromium(III) Precatalyst and Aluminum-Based Activators: Alkyl and Cationic Complexes with a Tridentate NPN Ligand // *Organometallics*, **2011**, 30 (13), 3549-3558.
345. B. Chiswell, A new quadridentate ligand // *Australian Journal of Chemistry*, **1967**, 20 (11), 2533.
346. W. Mathes, H. Schüly, (Halogenomethyl)pyridines and (Halogenomethyl)quinolines // *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1963**, 2 (3), 144-149.
347. S. F. Malysheva, N. A. Belogorlova, V. A. Kuimov, Y. I. Litvintsev, I. V. Sterkhova, A. I. Albanov, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov, PCl₃ - and organometallic-free synthesis of tris(2-picolyl)phosphine oxide from elemental phosphorus and 2-(chloromethyl)pyridine hydrochloride // *Tetrahedron Letters*, **2018**, 59 (8), 723-726.
348. P. Wyatt, H. Eley, J. Charmant, Berian J. Daniel, A. Kantacha, Synthesis of Racemic and Enantiomerically Pure (R*,R*,R*)-Tris(α -methylbenzyl)phosphane- X-ray Crystal Structures of the Phosphane Oxides and Borane Complexes // *European Journal of Organic Chemistry*, **2003**, 2003 (21), 4216-4226.
349. E. W. Ainscough, G. A. Bowmaker, A. M. Brodie, G. H. Freeman, J. V. Hanna, P. C. Healy, W. T. Robinson, B. W. Skelton, M. E. Smith, A. N. Sobolev, A. H. White, Structural and Spectroscopic

- Characterisation of Linearly Coordinated Gold(I) Tribenzylphosphane Complexes // *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2010**, 2010 (13), 2044–2053.
350. S. F. Malysheva, N. A. Belogorlova, V. A. Kuimov, Y. I. Litvintsev, I. V. Sterkhova, A. I. Albanov, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov, PCl_3 - and organometallic-free synthesis of tris(2-picolyl)phosphine oxide from elemental phosphorus and 2-(chloromethyl)pyridine hydrochloride // *Tetrahedron Letters*, **2018**, 59 (8), 723–726.
351. R. S. Brown, D. Salmon, N. J. Curtis, S. Kusuma, Carbonic anhydrase models. 4. [Tris[(4,5-dimethyl-2-imidazolyl)methyl]phosphine oxide]cobalt(2+), a small-molecule mimic of the spectroscopic properties of cobalt(II) carbonic anhydrase // *Journal of the American Chemical Society*, **1982**, 104 (11), 3188–3194.
352. A. J. Pearson, W. R. Roush, Handbook of Reagents for Organic Synthesis Activating Agents and Protecting Groups, *Journal*, **2005**.
353. "Triphenylphosphine", in Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis (e-EROS), (J. E. Cobb, C. M. Cribbs, B. R. Henke, D. E. Uehling, A. G. Hernan, C. Martin, C. M. Rayner), Wiley, **2005**.
354. H. Guo, Q. Xu, O. Kwon, Phosphine-Promoted [3 + 3] Annulations of Aziridines With Allenates: Facile Entry Into Highly Functionalized Tetrahydropyridines // *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, 131 (18), 6318–6319.
355. "Tri(1-naphthyl)phosphine", in Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis (e-EROS), (H. Wu, J. Chen), Wiley, **2009**.
356. M. Hirai, N. Tanaka, M. Sakai, S. Yamaguchi, Structurally Constrained Boron-, Nitrogen-, Silicon-, and Phosphorus-Centered Polycyclic π -Conjugated Systems // *Chemical Reviews*, **2019**, 119 (14), 8291–8331.
357. H. A. van Kalker, F. L. van Delft, F. P. J. T. Rutjes, Catalytic Appel reactions // *Pure and Applied Chemistry*, **2012**, 85 (4), 817–828.
358. Z. Hosseinzadeh, A. Ramazani, An Overview on Catalytic Importance of Ph_3P // *Current Organic Chemistry*, **2018**, 22 (16), 1589–1599.
359. G. Schmid, The relevance of shape and size of gold nanoparticles // *The Stream Chem.*, **2009**, 24 (1), 3–10.
360. L. Zhao, N. Komatsu, Synthesis, size, separation, characterization and surface engineering of superparamagnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications in *Magnetic Nanoparticles* ed. N. P. Sabbas, Nova Science Publishers, Inc. Hauppauge, NY, 2014, pp. 95–111.

361. Y. C. Ong, S. Roy, P. C. Andrews, G. Gasser, Metal Compounds against Neglected Tropical Diseases // *Chemical Reviews*, **2018**, 119 (2), 730–796.
362. M. V. Babak, Y. Zhi, B. Czarny, T. B. Toh, L. Hooi, E. K. H. Chow, W. H. Ang, D. Gibson, G. Pastorin, Dual-Targeting Dual-Action Platinum(IV) Platform for Enhanced Anticancer Activity and Reduced Nephrotoxicity // *Angewandte Chemie International Edition*, **2019**, 58 (24), 8109–8114.
363. Y.-J. Zhu, F. Chen, Microwave-Assisted Preparation of Inorganic Nanostructures in Liquid Phase // *Chemical Reviews*, **2014**, 114 (12), 6462–6555.
364. C. Coughlan, M. Ibáñez, O. Dobrozhan, A. Singh, A. Cabot, K. M. Ryan, Compound Copper Chalcogenide Nanocrystals // *Chemical Reviews*, **2017**, 117 (9), 5865–6109.
365. D. Volz, M. Wallesch, S. L. Grage, J. Göttlicher, R. Steininger, D. Batchelor, T. Vitova, A. S. Ulrich, C. Heske, L. Weinhardt, T. Baumann, S. Bräse, Labile or Stable: Can Homoleptic and Heteroleptic PyrPHOS–Copper Complexes Be Processed from Solution? // *Inorganic Chemistry*, **2014**, 53 (15), 7837–7847.
366. D. Volz, A. F. Hirschbiel, D. M. Zink, J. Friedrichs, M. Nieger, T. Baumann, S. Bräse, C. Barner-Kowollik, Highly efficient photoluminescent Cu(i)–PyrPHOS–metallopolymers // *Journal of Materials Chemistry C*, **2014**, 2 (8), 1457.
367. V. W.-W. Yam, V. K.-M. Au, S. Y.-L. Leung, Light-Emitting Self-Assembled Materials Based on d8 and d10 Transition Metal Complexes // *Chemical Reviews*, **2015**, 115 (15), 7589–7728.
368. M. Wallesch, A. Verma, C. Fléchon, H. Flügge, D. M. Zink, S. M. Seifermann, J. M. Navarro, T. Vitova, J. Göttlicher, R. Steininger, L. Weinhardt, M. Zimmer, M. Gerhards, C. Heske, S. Bräse, T. Baumann, D. Volz, Towards Printed Organic Light-Emitting Devices: A Solution-Stable, Highly Soluble CuI–NHetPHOS // *Chemistry – A European Journal*, **2016**, 22 (46), 16400–16405.
369. F. Bäßler, M. Zimmer, F. Dietrich, M. Grupe, M. Wallesch, D. Volz, S. Bräse, M. Gerhards, R. Diller, Photophysical dynamics of a binuclear Cu(i)–emitter on the fs to μ s timescale, in solid phase and in solution // *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2017**, 19 (43), 29438–29448.
370. Patent US 20060127775, **2006**, A. Hammami, B. Marsan, *Compositions, redox couples and uses thereof*.
371. Patent US 20160099412, **2016**, Y. Li, B. Sun, *N-type organic semiconductor formulations and devices*.
372. J.-H. Huang, P.-H. Lin, W.-M. Li, K.-M. Lee, C.-Y. Liu, Sn- and Pd-Free Synthesis of D- π -A Organic Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells by Cu-Catalyzed Direct Arylation // *ChemSusChem*, **2017**, 10 (10), 2284–2290.

373. B. Hemavathi, A. V. Kesavan, G. K. Chandrashekara, P. C. Ramamurthy, R. K. Pai, T. N. Ahipa, R. Geetha Balakrishna, Polycondensation of thiophene-flanked cyanopyridine and carbazole via direct arylation polymerization for solar cell application // *Reactive and Functional Polymers*, **2018**, 133, 1–8.
374. A. L. Balch, K. Winkler, Two-Component Polymeric Materials of Fullerenes and the Transition Metal Complexes: A Bridge between Metal–Organic Frameworks and Conducting Polymers // *Chemical Reviews*, **2016**, 116 (6), 3812–3882.
375. "Methyltriphenylphosphorane", in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis (e-EROS)*, (K. C. Lee, A. J. Frontier), Wiley, **2008**.
376. "Allylidetriphenylphosphorane", in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis (e-EROS)*, (A. Yanagisawa, H. Yamamoto), Wiley, **2001**.
377. "Acetylmethylenetriphenylphosphorane", in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis (e-EROS)*, (O. Campopiano, C. J. Hayes), Wiley, **2011**.
378. J. J. Li, Wittig reaction in *Name Reactions*, Springer, 5 edn., 2014, pp. 621–623.
379. A. Maercker, The Wittig Reaction in *Organic Reactions*, Wiley, 1965, vol. 14, pp. 270–490.
380. "Allyltriphenylphosphonium Bromide", in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis (e-EROS)*, (E. E. Schweizer, T. P. Bobinski), Wiley, **2017**.
381. W. S. Wadsworth, Synthetic Applications of Phosphoryl-Stabilized Anions in *Organic Reactions*, Wiley, 1977, vol. 25, pp. 73–253.
382. "Triphenylphosphine–Diethyl Azodicarboxylate", in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis (e-EROS)*, (I. D. Jenkins, O. Mitsunobu), Wiley, **2001**.
383. Mitsunobu Reaction in *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*, Wiley, 2010, ch. 439, pp. 1955–1961.
384. C. I. Schilling, N. Jung, M. Biskup, U. Schepers, S. Bräse, Bioconjugation via azide–Staudinger ligation: an overview // *Chemical Society Reviews*, **2011**, 40 (9), 4840.
385. Appel Reaction in *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*, Wiley, 2010, ch. 22, pp. 95–99.
386. Rauhut–Currier Reaction (521) in *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*, Wiley, 2010, ch. 521, pp. 2307–2310.
387. "Hexa- μ -hydrohexakis(triphenylphosphine)hexacopper", in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis (e-EROS)*, (J. F. Daeuble, J. M. Stryker, P. Chiu, W. H. Ng), Wiley, **2014**.
388. "Ruthenium, Chlorohydrotris(triphenylphosphine)", in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis (e-EROS)*, (S. K. S. Tse, G. Jia), Wiley, **2009**.

389. K. Burgess, W. A. van der Donk, C.-H. Jun, Y. J. Park, Chlorotris(triphenylphosphine)-rhodium(I) // **2006**.
390. D. C. Batesky, M. J. Goldfogel, D. J. Weix, Removal of Triphenylphosphine Oxide by Precipitation with Zinc Chloride in Polar Solvents // *The Journal of Organic Chemistry*, **2017**, *82* (19), 9931–9936.
391. N. I. Rinehart, A. J. Kendall, D. R. Tyler, A Universally Applicable Methodology for the Gram-Scale Synthesis of Primary, Secondary, and Tertiary Phosphines // *Organometallics*, **2018**, *37* (2), 182–190.
392. M. Kuroboshi, T. Kita, A. Aono, T. Katagiri, S. Kikuchi, S. Yamane, H. Kawakubo, H. Tanaka, Reduction of phosphine oxides to the corresponding phosphine derivatives in Mg/Me₃SiCl/DMI system // *Tetrahedron Letters*, **2015**, *56* (7), 918–920.
393. Patent DE 2050095, **1972**, H. Müller, A. Stübinger, *Isolation of triphenylphosphine*.
394. E. Le Gall, K. Aïssi, I. Lachaise, M. Troupel, Synthesis of Symmetrical and Unsymmetrical Functionalized Arylphosphines from Chlorophosphines and Organozinc Reagents // *Synlett*, **2006**, *2006* (06), 954–956.
395. M. Honaker, J. Hovland, R. Nicholas Salvatore, The Synthesis of Tertiary and Secondary Phosphines and Their Applications in Organic Synthesis // *Current Organic Synthesis*, **2007**, *4* (1), 31–45.
396. Q. Wang, D. Deredas, C. Huynh, M. Schlosser, Sequestered Alkylolithiums: Why Phenyllithium Alone is Suitable for Betaine-Ylide Generation // *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9* (2), 570–574.
397. J. Keller, C. Schlierf, C. Nolte, P. Mayer, B. F. Straub, One-Pot Syntheses of Sterically Shielded Phosphorus Ligands by Selective Stepwise Nucleophilic Substitution at Triphenyl Phosphite // *Synthesis*, **2006** (2), 354–365.
398. Z. Herseczki, I. Gergely, C. Hegedüs, Á. Szöllösy, J. Bakos, Electronic and steric effects of ligands as control elements for rhodium-catalyzed asymmetric hydrogenation // *Tetrahedron: Asymmetry*, **2004**, *15* (11), 1673–1676.
399. P. H. Fries, D. Imbert, Parallel NMR Based on Solution Magnetic-Susceptibility Differences. Application to Isotopic Effects on Self-Diffusion† // *Journal of Chemical & Engineering Data*, **2010**, *55* (5), 2048–2054.
400. A. E. Carpenter, G. W. Margulieux, M. D. Millard, C. E. Moore, N. Weidemann, A. L. Rheingold, J. S. Figueroa, Zwitterionic Stabilization of a Reactive Cobalt Tris-Isocyanide Monoanion by Cation Coordination // *Angewandte Chemie International Edition*, **2012**, *51* (37), 9412–9416.

401. Patent CN 108178773, **2018**, A. Zhu, H. Zhou, L. Jin, *Preparation method of triphenylphosphine for homogeneous catalyst*.
402. S.-H. Huang, J. M. Keith, M. B. Hall, M. G. Richmond, Ortho-Metalation Dynamics and Ligand Fluxionality in the Conversion of $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppm})$ to $\text{HOs}_3(\text{CO})_8[\mu\text{-PhP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}\mu_2, \eta_1)\text{CH}_2\text{PPh}_2]$: Experimental and DFT Evidence for the Participation of Agostic C–H and π -Aryl Intermediates at an Intact Triosmium Cluster // *Organometallics*, **2010**, 29 (18), 4041–4057.
403. "Aluminum", in Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis (e-EROS), (E. I. Troyansky, V. Sikervar, J. Pabba), Wiley, **2017**.
404. Patent DE 1265746, **1967**, H. J. Lorenz, A. R. Zintl, V. Franzen, *Tertiary phosphines*.
405. Patent DE2638720, **1977**, V. M. Chopdekar, *Triarylphosphines*.
406. G. Bettermann, W. Krause, G. Riess, T. Hofmann, Phosphorus Compounds, Inorganic in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000, vol. 27.
407. Y. H. Budnikova, J. Perichon, D. G. Yakhvarov, Y. M. Kargin, O. G. Sinyashin, Highly reactive σ -organonickel complexes in electrocatalytic processes // *Journal of Organometallic Chemistry*, **2001**, 630 (2), 185–192.
408. Д. Г. Яхваров, Ю. Г. Будникова, Д. И. Тазеев, О. Г. Синяшин, Влияние природы растворимого анода на механизм процесса электрохимического арилирования и алкилирования белого фосфора // *Известия АН. Серия химическая*, **2002** (11), 1903–1909.
409. Патент Ru 2221805, **2004**, Ю. Г. Будникова, О. Г. Синяшин, Д. Г. Яхваров, *Способ получения трифенилфосфина*.
410. Y. H. Budnikova, T. V. Gryaznova, V. V. Grinenko, Y. B. Dudkina, M. N. Khrizanforov, Eco-efficient electrocatalytic C–P bond formation // *Pure and Applied Chemistry*, **2017**, 89 (3), 311–330.
411. M. M. Rauhut, A. M. Semsel, Reactions of Elemental Phosphorus with Organometallic Compounds // *J. Org. Chem.*, **1963**, 28 (2), 471–473.
412. M. M. Rauhut, A. M. Semsel, Reactions of Elemental Phosphorus with Organometallic Compounds and Alkyl Halides. The Direct Synthesis of Tertiary Phosphines and Cyclotetraphosphines // *J. Org. Chem.*, **1963**, 28 (2), 473–477.
413. Патент СССР, SU 347333, **1972**, Л. В. Каабак, С. Л. Варшавский, М. И. Кабачник, Н. Е. Мягкая, Л. А. Кошечкина, *Способ получения триарилфосфинов*.

414. D. G. Yakhvarov, Y. S. Ganushevich, O. G. Sinyashin, Direct formation of P-C and P-H bonds by reactions of organozinc reagents with white phosphorus // *Mendeleev Commun.*, **2007**, 17 (4), 197-198.
415. Patent WO 2013114311, **2013**, N. Mezailles, M. Demange, E. Nicolas, *Process for preparing tertiary phosphines by reaction of white phosphorus with organic halides and alkali metal compounds with polycyclic aromatic hydrocarbons as reductants.*
416. B. M. Cossairt, C. C. Cummins, Radical synthesis of trialkyl, triaryl, trisilyl and tristannyl phosphines from P₄ // *New Journal of Chemistry*, **2010**, 34 (8), 1533-1536.
417. S. K. Ghosh, C. C. Cummins, J. A. Gladysz, A direct route from white phosphorus and fluororous alkyl and aryl iodides to the corresponding trialkyl- and triarylphosphines // *Organic Chemistry Frontiers*, **2018**, 5 (23), 3421-3429.
418. E. R. Bornancini, R. e. A. Alonso, R. A. Rossi, One pot synthesis from the elements of symmetrical and unsymmetrical triaryl-phosphines, -arsines and -stibines by the SRN1 mechanism // *Journal of Organometallic Chemistry*, **1984**, 270 (2), 177-183.
419. H.-J. Cristau, J. Pascal, F. Plenat, Arylation of red phosphorus: A new way to triphenylphosphine oxide and triphenylphosphine // *Tetrahedron Letters*, **1990**, 31 (38), 5463-5466.
420. T. L. Schull, S. L. Brandow, W. J. Dressick, Synthesis of symmetrical triarylphosphines from aryl fluorides and red phosphorus: scope and limitations // *Tetrahedron Letters*, **2001**, 42 (32), 5373-5376.
421. W. J. Dressick, C. George, S. L. Brandow, T. L. Schull, D. A. Knight, Convenient Synthesis of the Water-Soluble Ligand Hexasodium Tris(4-phosphonatophenyl)phosphine // *The Journal of Organic Chemistry*, **2000**, 65 (16), 5059-5062.
422. B. A. Trofimov, N. K. Gusarova, Elemental phosphorus in strongly basic media as phosphorylating reagent: a dawn of halogen-free 'green' organophosphorus chemistry // *Mendeleev Communications*, **2009**, 19 (6), 295-302.
423. A. V. Artem'ev, S. F. Malysheva, A. O. Korocheva, I. Y. Bagryanskaya, One-Pot Halogen-Free Synthesis of 2,3-Dihydro-1H-inden-2-yl-phosphinic Acid from 1H-indene and Elemental Phosphorus via the Trofimov-Gusarova Reaction // *Heteroatom Chemistry*, **2012**, 23 (6), 568-573.
424. V. A. Kuimov, S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, A. O. Korocheva, B. A. Trofimov, One-pot microwave synthesis of tertiary phosphine sulfides directly from aromatic alkenes, elemental phosphorus and sulfur in KOH-DMSO system // *Journal of Sulfur Chemistry*, **2014**, 35 (2), 137-144.

425. A. V. Artem'ev, N. K. Gusarova, A. O. Korocheva, S. F. Malysheva, Y. V. Gatilov, B. A. Trofimov, A shortcut to tris[2-(4-hydroxyphenyl)ethyl]phosphine oxide and 2-(4-hydroxyphenyl)ethylphosphinic acid via reaction of elemental phosphorus with 4-tert-butoxystyrene // *Mendeleev Communications*, **2014**, 24 (1), 29–31.
426. A. V. Artem'ev, S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, N. A. Belogorlova, B. G. Sukhov, A. O. Sutyryna, E. A. Matveeva, S. F. Vasilevsky, A. I. Govdi, Y. V. Gatilov, A. I. Albanov, B. A. Trofimov, Reaction of elemental phosphorus with α -methylstyrenes: one-pot synthesis of secondary and tertiary phosphines, prospective bulky ligands for Pd(II) catalysts // *Tetrahedron*, **2016**, 72 (4), 443–450.
427. A. V. Artem'ev, A. O. Sutyryna, E. A. Matveeva, A. I. Albanov, L. V. Klyba, Unexpected formation of 1,4-diphenylbutylphosphinic acid from 1,4-diphenylbuta-1,3-diene and elemental phosphorus via the Trofimov–Gusarova reaction // *Mendeleev Communications*, **2017**, 27 (2), 137–138.
428. Y. Yuan, I. Thomé, S. H. Kim, D. Chen, A. Beyer, J. Bonnamour, E. Zuidema, S. Chang, C. Bolm, Dimethyl Sulfoxide/Potassium Hydroxide: A Superbase for the Transition Metal-Free Preparation of Cross-Coupling Products // *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2010**, 352 (17), 2892–2898.
429. H. Baars, A. Beyer, S. V. Kohlhepp, C. Bolm, Transition–Metal–Free Synthesis of Benzimidazoles Mediated by KOH/DMSO // *Organic Letters*, **2013**, 16 (2), 536–539.
430. S. F. Malysheva, V. A. Kuimov, N. A. Belogorlova, A. I. Albanov, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov, Superbase-Assisted Selective Synthesis of Triarylphosphines from Aryl Halides and Red Phosphorus: Three Consecutive Different S_NAr Reactions in One Pot // *European Journal of Organic Chemistry*, **2019**, 2019 (36), 6240–6245.
431. Б. А. Трофимов, С. Н. Арбузова, Н. К. Гусарова, Фосфин в синтезе фосфорорганических соединений // *Успехи химии*, **1999**, 68 (3), 240–253, (*Russ. Chem. Rev.* 1999, 68, 215–228).
432. S. N. Arbuzova, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov, Nucleophilic and free-radical additions of phosphines and phosphine chalcogenides to alkenes and alkynes // *Arkivoc*, **2006**, v, 12–36.
433. "Hexamethylphosphoric Triamide", in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis* (e-EROS), (R. R. Dykstra), Wiley, **2001**.
434. M. Berndt, A. Hölemann, A. Niermann, C. Bentz, R. Zimmer, H.-U. Reissig, Replacement of HMPA in Samarium Diiodide Promoted Cyclizations and Reactions of Organolithium Compounds // *European Journal of Organic Chemistry*, **2012**, 2012 (7), 1299–1302.

435. Hexamethyl phosphoramidate in NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards. Centers for Disease Control and Prevention, Department of Health and Human Services, <https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0321.html>).
436. R. O. C. Norman, J. M. Coxon, *Principles of Organic Synthesis*, Blackie Academic&Professional, London, 3d edn., 1993.
437. M. P. Leung, P. Y. Choy, W. I. Lai, K. B. Gan, F. Y. Kwong, Facile Assembly of Carbazolyl-Derived Phosphine Ligands and Their Applications in Palladium-Catalyzed Sterically Hindered Arylation Processes // *Organic Process Research & Development*, **2019**, *23* (8), 1602-1609.
438. F. Leroux, G. Mangano, M. Schlosser, The Abnormal Behavior of an Atropisomer: 3,3'-Dibromo-1,1'-difluoro-2,2'-binaphthyl Reacting with Alkylolithium Compounds // *European Journal of Organic Chemistry*, **2005**, *2005* (23), 5049-5054.
439. M. Elard, J. Denis, M. Ferreira, H. Bricout, D. Landy, S. Tilloy, E. Monflier, Rhodium catalyzed hydroformylation assisted by cyclodextrins in biphasic medium: Can sulfonated naphthylphosphanes lead to active, selective and recyclable catalytic species? // *Catalysis Today*, **2015**, *247*, 47-54.
440. "1-Methyl-2-pyrrolidinone", in Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis (e-EROS), (P. Trapencieris, J. A. Pigza), Wiley, **2009**.
441. "2-Pyrrolidone", in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, (A. L. Harreus, R. Backes, J. O. Eichler, R. Feuerhake, C. Jäkel, U. Mahn, R. Pinkos, R. Vogelsang), Wiley-VCH, **2011**.
442. S. S. Batsanov, A. S. Batsanov, *Introduction to Structural Chemistry*, Springer, 2012.
443. S.-i. Kawaguchi, Y. Minamida, T. Okuda, Y. Sato, T. Saeki, A. Yoshimura, A. Nomoto, A. Ogawa, Photoinduced Synthesis of P-Perfluoroalkylated Phosphines from Triarylphosphines and Their Application in the Copper-Free Cross-Coupling of Acid Chlorides and Terminal Alkynes // *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2015**, *357* (11), 2509-2519.
444. A. P. Cinderella, B. Vulovic, D. A. Watson, Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of Silyl Electrophiles with Alkylzinc Halides: A Silyl-Negishi Reaction // *Journal of the American Chemical Society*, **2017**, *139* (23), 7741-7744.
445. T. S. Cameron, B. Dahlèn, Investigation of phosphorus-carbon bond lengths in aromatic phosphines. Part I. Crystal and molecular structures of tri-*o*-tolylphosphine, -phosphine oxide, -phosphine sulphide, and -phosphine selenide // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1975** (15), 1737-1751.
446. T. S. Cameron, K. D. Howlett, K. Miller, Investigation of the phosphorus-carbon bond lengths in aromatic phosphines. II. Crystal and molecular structures of tri-*m*-tolylphosphine, tri-*m*-

- tolylphosphine sulphide and tri-m-tolylphosphine selenide // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, **1978**, 34 (5), 1639-1644.
447. A. Muller, Tris(4-methylphenyl)phosphine selenide // *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, **2010**, 67 (1), o45-o45.
448. B. A. Trofimov, N. K. Gusarova, A. V. Artem'ev, S. F. Malysheva, N. A. Belogorlova, A. O. Korocheva, O. N. Kazheva, G. G. Alexandrov, O. A. Dyachenko, Tris(2-pyridyl)phosphine: a straightforward microwave-assisted synthesis from 2-bromopyridine and red phosphorus and coordination with cobalt(ii) dichloride // *Mendeleev Communications*, **2012**, 22 (4), 187-188.
449. B. J. Dunne, A. G. Orpen, Triphenylphosphine: a redetermination // *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, **1991**, 47 (2), 345-347.
450. K. Behm, J. B. Essner, C. L. Barnes, G. A. Baker, J. R. Walensky, Synthesis and fluorescence spectroscopy of tris(pyrenyl)pnictogen compounds // *Dalton Transactions*, **2017**, 46 (33), 10867-10875.
451. W. L. Davis, A. Muller, Tris(naphthalen-1-yl)phosphane chloroform hemisolvate // *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, **2012**, 68 (12), o3484-o3484.
452. P. Tinnemans, P. White, S. Rijpkema, CSD Communication, personal communication, 2017, CCDC 1562959.
453. W. Dreissig, K. Plieth, P. Zäske, Die Strukturen einiger p-Halogenphenyl-diphenylphosphinchalkogen. III. p-Bromphenyl-diphenyl-phosphinsulfid // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, **1972**, 28 (12), 3473-3477.
454. A. ROTAR, A. COVACI, A. POP, A. SILVESTRU, New triarylphosphane chalcogenides. Crystal and molecular structure of [2-(Me₂NCH₂)C₆H₄]₃P=E (E = S, Se) and [2-(Me₂NCH₂)C₆H₄]₂PhP=S // *Revue Roumaine de Chimie*, **2010**, 55 (11-12), 823-829.
455. D. W. Allen, L. A. March, I. W. Nowell, Donor properties of arylphosphines towards selenium. X-ray crystal structure of tris(m-trifluoromethylphenyl)phosphine selenide // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **1984** (3), 483.
456. N. A. Barnes, S. M. Godfrey, R. T. A. Halton, R. Z. Khan, S. L. Jackson, R. G. Pritchard, The reaction of (p-FC₆H₄)₃PE (E=Se, S) with diiodine: The single crystal X-ray structures of (p-FC₆H₄)₃PSe, (p-FC₆H₄)₃PS, (p-FC₆H₄)₃PSeI₂, and (p-FC₆H₄)₃PSI₂ // *Polyhedron*, **2007**, 26 (15), 4294-4302.
457. I. Yavari, V. Hadigheh-rezvan, Pm₃ Study of Phosphines and Phosphine Chalcogenides. Conformational and Configurational Properties of Tri-O-Tolyl Phosphine and Its

- Chalcogenides // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **2006**, 174 (1), 151–162.
458. K. Okumura, M. Nakanishi, H. Takaba, Direct inclusion of triphenylphosphine derivatives into the zeolite Y supercage // *Microporous and Mesoporous Materials*, **2017**, 241, 400–408.
459. Р. Р. Исмагилова, А. А. Кузнецова, Д. В. Чачков, С. Ф. Малышева, Н. А. Белогорлова, Я. А. Верещагина, Конформационный анализ трис(3-метилфенил)фосфина и его халькогенидов // *Журнал общей химии*, **2018**, 88 (11), 1770–1775, (*Russ. J. Gen. Chem.*, 2018, 88 (11), 2251–2256).
460. T. Gneuß, M. J. Leitzl, L. H. Finger, N. Rau, H. Yersin, J. Sundermeyer, A new class of luminescent Cu(I) complexes with tripodal ligands – TADF emitters for the yellow to red color range // *Dalton Transactions*, **2015**, 44 (18), 8506–8520.
461. S. Hanf, R. García-Rodríguez, A. D. Bond, E. Hey-Hawkins, D. S. Wright, Sterically-constrained tripodal phosphorus-bridged tris-pyridyl ligands // *Dalton Transactions*, **2016**, 45 (1), 276–283.
462. R. Suter, H. Sinclair, N. Burford, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Schrader, Tris(2-pyridyl)phosphine as a versatile ligand for pnictogen acceptors // *Dalton Transactions*, **2017**, 46 (24), 7681–7685.
463. A. V. Artem'ev, I. Y. Bagryanskaya, E. P. Doronina, P. M. Tolstoy, A. L. Gushchin, M. I. Rakhmanova, A. Y. Ivanov, A. O. Suturina, A new family of clusters containing a silver-centered tetracapped [Ag@Ag₄(μ₃-P)₄] tetrahedron, inscribed within a N₁₂ icosahedron // *Dalton Transactions*, **2017**, 46 (37), 12425–12429.
464. F. López-Linares, A. Fuentes, R. Tenia, M. Martinez, A. Karam, Hydrogenation of α,β-unsaturated substrates by tris(2-pyridyl)amine (tpN) or tris(2-pyridyl)phosphine (tpP)/[Ir(COE)₂Cl]₂ catalyst systems // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **2007**, 92 (2), 285–292.
465. A. N. Kharat, B. T. Jahromi, A. Bakhoda, Manganese(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes of tris(2-pyridyl)phosphine and their catalytic activity toward oxidation of tetralin // *Transition Metal Chemistry*, **2011**, 37 (1), 63–69.
466. US20150080628A1, **2015**, D. W. Norman, J. L. Laningham, *Catalyst and process for the co-dimerization of ethylene and propylene*.
467. *Germany Pat.*, DE 102014116314, **2016**, T. Gneuss, J. Sundermeyer, M. Leitzl, H. Yersin, *Metallkomplexverbindungen mit Tripod-Liganden für verbessertes Singulett-Harvesting durch kombinierte Singulett- und Triplett-Emission für OLEDs und andere optoelektronische*

- Vorrichtungen (Metal complex compounds with tripod ligands for improved singlet harvesting by combined singlet and triplet emission and other optoelectronic devices).*
468. Japan Pat., JP 2003057783, **2003**, T. Hanyu, *Heat-developable photographic material with improved silver tone.*
469. Patent US 20140272607, **2014**, K. Amine, L. Zhang, Z. Zhang, *Non-aqueous electrolyte for lithium-ion battery.*
470. J. J. Liu, P. Galettis, A. Farr, L. Maharaj, H. Samarasinha, A. C. McGechan, B. C. Baguley, R. J. Bowen, S. J. Berners-Price, M. J. McKeage, In vitro antitumour and hepatotoxicity profiles of Au(I) and Ag(I) bidentate pyridyl phosphine complexes and relationships to cellular uptake // *Journal of Inorganic Biochemistry*, **2008**, 102 (2), 303-310.
471. J. R. Luque-Ortega, P. Reuther, L. Rivas, C. Dardonville, New Benzophenone-Derived Bisphosphonium Salts as Leishmanicidal Leads Targeting Mitochondria through Inhibition of Respiratory Complex II // *Journal of Medicinal Chemistry*, **2010**, 53 (4), 1788-1798.
472. A. N. Kharat, A. Bakhoda, S. Foroutannejad, C. Foroutannejad, Molecular Structure and Antimicrobial Activity of a Luminescent Dinuclear Silver(I) Complex of Phenyl-bis(2-pyridyl)phosphine // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **2011**, 637 (14-15), 2260-2264.
473. A. V. Artem'ev, J. A. Eremina, E. V. Lider, O. V. Antonova, E. V. Vorontsova, I. Y. Bagryanskaya, Luminescent Ag(I) scorpionates based on tris(2-pyridyl)phosphine oxide: Synthesis and cytotoxic activity evaluation // *Polyhedron*, **2017**, 138, 218-224.
474. S. N. Arbuzova, N. K. Gusarova, T. E. Glotova, I. A. Ushakov, S. I. Verkhoturova, A. O. Korocheva, B. A. Trofimov, Reaction of Tri(2-pyridyl)phosphine with Electron-Deficient Alkynes in Water: Stereoselective Synthesis of Functionalized Pyridylvinylphosphine Oxides // *European Journal of Organic Chemistry*, **2014**, 2014 (3), 639-643.
475. S. N. Arbuzova, N. K. Gusarova, S. I. Verkhoturova, T. I. Kazantseva, I. A. Ushakov, A. G. Mal'kina, B. A. Trofimov, P-C Bond Cleavage by Hydroxyl Function during the Addition of Tris(2-pyridyl)phosphine to Cyanopropargylic Alcohols in Water // *Heteroatom Chemistry*, **2015**, 26 (3), 231-235.
476. T. F. Vaughan, J. L. Spencer, Transition metal complexes of the pyridylphosphine ligand o-C₆H₄(CH₂Ppy)₂ // *Dalton Transactions*, **2016**, 45 (42), 16826-16837.
477. A. Artem'ev, S. Malysheva, N. Gusarova, N. Belogorlova, A. Sutyryna, Y. Litvintsev, A. Albanov, I. Sterkhova, Efficient One-Pot Synthesis of Mono- and Bis[di(2-pyridyl)phosphine Oxides] from Tris(2-pyridyl)phosphine // *Synlett*, **2016**, 27 (17), 2451-2454.

478. N. K. Gusarova, P. A. Volkov, N. I. Ivanova, K. O. Khrapova, A. A. Telezhkin, A. I. Albanov, B. A. Trofimov, Structural effect in the reductive vinylation/phosphorylation of pyridines with alkyl propiolates and secondary phosphine chalcogenides: protonation vs . zwitterion generation // *Mendeleev Communications*, **2017**, 27 (6), 553–555.
479. A. W. Kleij, J. N. H. Reek, Ligand–Template Directed Assembly: An Efficient Approach for the Supramolecular Encapsulation of Transition–Metal Catalysts // *Chemistry – A European Journal*, **2006**, 12 (16), 4218–4227.
480. V. F. Slagt, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, Assembly of Encapsulated Transition Metal Catalysts // *Angewandte Chemie International Edition*, **2001**, 40 (22), 4271–4274.
481. V. F. Slagt, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, Encapsulation of Transition Metal Catalysts by Ligand–Template Directed Assembly // *Journal of the American Chemical Society*, **2004**, 126 (5), 1526–1536.
482. R. J. Bowen, A. C. Garner, S. J. Berners–Price, I. D. Jenkins, R. E. Sue, Convenient synthetic routes to bidentate and monodentate 2-, 3- and 4-pyridyl phosphines: potentially useful ligands for water-soluble complex catalysts // *Journal of Organometallic Chemistry*, **1998**, 554 (2), 181–184.
483. A. M. Kluwer, I. Ahmad, J. N. H. Reek, Improved synthesis of monodentate and bidentate 2- and 3-pyridylphosphines // *Tetrahedron Letters*, **2007**, 48 (17), 2999–3001.
484. S. A. S. Anaya, A. Hagenbach, U. Abram, Tricarbonylrhenium(I) and -technetium(I) complexes with bis(2-pyridyl)phenylphosphine and tris(2-pyridyl)phosphine // *Polyhedron*, **2008**, 27 (18), 3587–3592.
485. B. A. Trofimov, N. K. Gusarova, A. V. Artem'ev, S. F. Malysheva, N. A. Belogorlova, A. O. Korocheva, The reaction of 2-bromopyridine with a PH_3/H_2 system in the KOH/DMSO suspension: A short route to tris(2-pyridyl)phosphine // *Heteroatom Chemistry*, **2012**, 23 (4), 411–414.
486. С. Ф. Малышева, А. О. Корочева, Н. А. Белогорлова, А. В. Артемьев, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов, Синтез трис(2-пиридил)фосфина из красного фосфора и 2-бромпиридина в суперосновной системе CsF–NaOH–ДМСО // *Доклады Академии наук*, **2012**, 445 (6), 643–644.
487. С. Ф. Малышева, А. В. Артемьев, Н. А. Белогорлова, А. О. Корочева, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов, Первый пример образования связи $\text{Cspr}2\text{-P}$ в реакции красного фосфора с гетарилгалогенидами // *Журнал общей химии*, **2012**, 82 (7), 1210–1211.

488. X. Hu, T. Sun, C. Zheng, Synthesis, crystal structures and magnetic properties of two iron (II) tris(pyridyl)phosphine selenides complexes // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **2018**, 193 (5), 300–305.
489. C. Zheng, X. Hu, Q. Tao, Synthesis, structures and magnetic properties of two iron(II) tris(pyridyl)phosphine sulfide complexes // *Mendeleev Communications*, **2018**, 28 (2), 208–210.
490. Patent US 5268479, **1993**, O. Stelzer, K.-P. Langhans, N. Weferling, *Process for the preparation of tertiary phosphines*.
491. S. F. Malysheva, V. A. Kuimov, A. B. Trofimov, N. A. Belogorlova, Y. I. Litvintsev, A. M. Belogolova, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov, 2-Halopyridines in the triple reaction in the P /KOH/DMSO system to form tri(2-pyridyl)phosphine: Experimental and quantum-chemical dissimilarities // *Mendeleev Communications*, **2018**, 28 (5), 472–474.
492. Патент Ru 2673234, **2018**, Б. А. Трофимов, С. Ф. Мальшева, Н. А. Белогорлова, Н. К. Гусарова, В. А. Куимов, *Способ получения трис(2-пиридил)фосфина*.
493. S.-C. Tsai, Y.-S. Fu, J.-H. Liao, S. J. Yu, Versatile and Efficient Synthesis of a New Class of Aza-Based Phosphinic Amide Ligands via Unusual P–C Cleavage // *Helvetica Chimica Acta*, **2006**, 89 (12), 3007–3017.
494. V. A. Kuimov, S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, T. I. Vakul'skaya, S. S. Khutsishvili, B. A. Trofimov, The reaction of red phosphorus with 1-bromonaphthalene in the KOH–DMSO system: Synthesis of tri(1-naphthyl)phosphane // *Heteroatom Chemistry*, **2011**, 22 (2), 198–203.
495. A. V. Artem'ev, A. O. Korocheva, A. V. Vashchenko, V. I. Smirnov, S. F. Malysheva, The Direct Phosphorylation Of 2-, 3-, and 4-Methylstyrenes and 2,4,6-Trimethylstyrene with Elemental Phosphorus via Trofimov–Gusarova Reaction // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **2014**, 190 (9), 1455–1463.
496. S. C. Chan, J. P. Jang, Y. J. Cherng, Microwave-assisted synthesis of substituted phenanthrenes, anthracenes, acenaphthenes, and fluorenes // *Tetrahedron*, **2009**, 65 (10), 1977–1981, (*Tetrahedron*).
497. Patent US 3557204, **1971**, K. Weinberg, *Production of arylphosphine halides*.
498. Z. V. Todres, The Role of the Electron Transfer Stage in Reactions of Organo-sulfur Compounds and the Problem of Directed Influence on These Reactions // *Phosphorus and Sulfur and the Related Elements*, **1981**, 9 (3), 353–367.
499. J. E. Arguello, L. C. Schmidt, A. B. Penenory, Reactivity of sulfur centered nucleophiles in photoinduced reactions with 1-bromonaphthalene // *Arkivoc*, **2003**, 2003 (10), 411–419.

500. J. E. Argüello, L. C. Schmidt, A. B. Peñeñory, "One-Pot" Two-Step Synthesis of Aryl Sulfur Compounds by Photoinduced Reactions of Thiourea Anion with Aryl Halides // *Organic Letters*, **2003**, 5 (22), 4133-4136.
501. L. C. Schmidt, J. E. Arguello, A. B. Penenory, Nature of the Chain Propagation in the Photostimulated Reaction of 1-Bromonaphthalene with Sulfur-Centered Nucleophiles // *Journal of Organic Chemistry*, **2007**, 72 (8), 2936-2944.
502. L. C. Schmidt, V. Rey, A. B. Peñeñory, Photoinduced Nucleophilic Substitution of Aryl Halides with Potassium Thioacetate – A One-Pot Approach to Aryl Methyl and Diaryl Sulfides // *European Journal of Organic Chemistry*, **2006**, 2006 (9), 2210-2214.
503. A. B. Penenory, R. A. Rossi, Photostimulated reactions of haloarenes with benzeneselenate ions by the $S_{RN}1$ mechanism. Competition between electron transfer and fragmentation of radical anion intermediates // *Journal of Physical Organic Chemistry*, **1990**, 3 (4), 266-272.
504. R. A. Rossi, A. B. Pierini, A. N. Santiago, Aromatic substitution by the $S_{RN}1$ reaction in *Organic Reactions*, ed. P. e. al., Wiley&Sons, 1999, vol. 54, ch. 1, pp. 1-271.
505. E. Austin, R. A. Alonso, R. A. Rossi, Aromatic radical nucleophilic substitution reactions initiated by sodium amalgam in liquid ammonia // *The Journal of Organic Chemistry*, **1991**, 56 (14), 4486-4489.
506. R. Rossi, A. Postigo, Recent Advances on Radical Nucleophilic Substitution Reactions // *Current Organic Chemistry*, **2003**, 7 (8), 747-769.
507. R. A. Rossi, A. B. Pierini, A. B. Peñeñory, Nucleophilic Substitution Reactions by Electron Transfer // *Chemical Reviews*, **2003**, 103 (1), 71-168.
508. F. Bonati, A. Burini, B. R. Pietroni, B. Bovio, (Tertiary phosphine)gold(I) derivatives of 2-pyridones // *Journal of Organometallic Chemistry*, **1985**, 296 (1-2), 301-313.
509. W. R. Cullen, S. J. Rettig, T. C. Zheng, Naphthyne: Osmium and Ruthenium Cluster Derivatives // *Organometallics*, **1995**, 14 (3), 1466-1470.
510. H. A. Zhong, R. A. Widenhoefer, Kinetics and Mechanism of the Formation of Palladium Bis(benzylamine) Complexes from Reaction of Benzylamine with Palladium Tri-*o*-tolylphosphine Mono(amine) Complexes // *Inorganic Chemistry*, **1997**, 36 (12), 2610-2616.
511. T. E. Müller, J. C. Green, D. M. P. Mingos, C. M. McPartlin, C. Whittingham, D. J. Williams, T. M. Woodroffe, Complexes of gold(I) and platinum(II) with polyaromatic phosphine ligands // *Journal of Organometallic Chemistry*, **1998**, 551 (1-2), 313-330.
512. M. N. Akhtar, A. A. Isab, A. Hassan, Thermal decomposition of trialkyl/arylphosphine gold(I) cyanide complexes // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2000**, 61 (1), 119-125.

513. V. Gallo, P. Mastrorilli, C. F. Nobile, R. Paolillo, N. Taccardi, Ionic Liquids as Reaction Media for Palladium-Catalysed Cross-Coupling of Aryldiazonium Tetrafluoroborates with Potassium Organotrifluoroborates // *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2005**, 2005 (3), 582-588.
514. B. L. Shaw, Highly active, stable, catalysts for the Heck reaction; further suggestions on the mechanism // *Chemical Communications*, **1998** (13), 1361-1362.
515. L. J. Gooßen, Pd-catalyzed synthesis of arylacetic acid derivatives from boronic acids // *Chemical Communications*, **2001** (7), 669-670.
516. L. J. Gooßen, A simple and practical protocol for the palladium-catalyzed cross-coupling of boronic acids with methyl iodide // *Applied Organometallic Chemistry*, **2004**, 18 (11), 602-604.
517. I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, Palladacycles in catalysis – a critical survey // *Journal of Organometallic Chemistry*, **2004**, 689 (24), 4055-4082.
518. C. Qin, J. Chen, H. Wu, J. Cheng, Q. Zhang, B. Zuo, W. Su, J. Ding, One-pot synthesis of diaryl ketones from aldehydes via palladium-catalyzed reaction with aryl boronic acids // *Tetrahedron Letters*, **2008**, 49 (11), 1884-1888.
519. Patent US4133966, **1979**, W. R. Pretzer, T. P. Kobylinski, J. E. Bozik, *Selective formation of ethanol from methanol, hydrogen and carbon monoxide*.
520. C. Qin, H. Wu, J. Cheng, X. a. Chen, M. Liu, W. Zhang, W. Su, J. Ding, The Palladium-Catalyzed Addition of Aryl- and Heteroarylboronic Acids to Aldehydes // *The Journal of Organic Chemistry*, **2007**, 72 (11), 4102-4107.
521. M. T. Reetz, H. Guo, Mixtures of monodentate P-ligands as a means to control the diastereoselectivity in Rh-catalyzed hydrogenation of chiral alkenes // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, **2005**, 1.
522. Patent WO 2007007646, **2007**, H. Shimizu, D. Igarashi, W. Kuriyama, Y. Yusa, *Catalyst for homogeneous asymmetric hydrogenation*.
523. R. Hoen, T. Tiemersma-Wegman, B. Procuranti, L. Lefort, J. G. de Vries, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, Enantioselective synthesis of β -amino acids using rhodium-catalyzed hydrogenation // *Org. Biomol. Chem.*, **2007**, 5 (2), 267-275.
524. C. Nieto-Oberhuber, M. P. Muñoz, S. López, E. Jiménez-Núñez, C. Nevado, E. Herrero-Gómez, M. Raducan, A. M. Echavarren, Gold(I)-Catalyzed Cyclizations of 1,6-Enynes: Alkoxy cyclizations and exo/endo Skeletal Rearrangements // *Chemistry - A European Journal*, **2006**, 12 (6), 1677-1693.

525. H.-Y. Cheng, C.-S. Sun, D.-R. Hou, Regioselective Palladium-Catalyzed Formate Reduction of N-Heterocyclic Allylic Acetates // *The Journal of Organic Chemistry*, **2007**, 72 (7), 2674-2677.
526. T. E. Müller, S. W.-K. Choi, D. M. P. Mingos, D. Murphy, D. J. Williams, V. Wing-Wah Yam, Synthesis, structural characterization and photophysical properties of ethyne-gold(I) complexes // *Journal of Organometallic Chemistry*, **1994**, 484 (1-2), 209-224.
527. L. Anschütz, H. Kraft, K. Schmidt, Sterisch gehinderte Halogenaddition bei Triarylphosphiten // *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, **1939**, 542 (1), 14-28.
528. Б. М. Михайлов, Н. Ф. Кучерова, Синтез фосфорорганических ароматических соединений с помощью литиевых реактивов // *Доклады Академии наук СССР*, **1950**, 74 (3), 501-504.
529. Б. М. Михайлов, Н. Ф. Кучерова, Синтез триарилфосфинов и триарилфосфноксидов с применением литийорганических соединений // *Журнал общей химии*, **1952**, 22 (5), 792-797.
530. W. Tefteller, R. A. Zingaro, A. F. Isbell, Phosphines and Phosphine Sulfides Containing Highly Condensed Aromatic Groups // *Journal of Chemical & Engineering Data*, **1965**, 10 (3), 301-302.
531. J. Wesemann, P. G. Jones, D. Schomburg, L. Heuer, R. Schmutzler, Phosphorus derivatives of anthracene and their dimers // *Chemische Berichte*, **1992**, 125 (10), 2187-2197.
532. S. M. Soria-Castro, D. A. Caminos, A. B. Peñeñory, An expedient route to heterocycles through α -arylation of ketones and arylamides by microwave induced thermal SRN1 reactions // *RSC Adv.*, **2014**, 4 (34), 17490-17497.
533. D. A. Caminos, A. D. Garro, S. M. Soria-Castro, A. B. Peñeñory, Microwave role in the thermally induced SRN1 reaction for α -arylation of ketones // *RSC Advances*, **2015**, 5 (26), 20058-20065.
534. L. Gao, B. Chang, W. Qiu, L. Wang, X. Fu, R. Yuan, Potassium Hydroxide/Dimethyl Sulfoxide Superbase-Promoted Transition Metal-Free Synthesis of 2-Substituted Benzothiophenes under Visible Light // *Adv Synth. Catal.*, **2016**, 358 (8), 1202-1207.
535. J. F. Bunnett, X. Creary, Photostimulated condensation of aryl iodides with potassium dialkyl phosphites to form dialkyl arylphosphonates // *The Journal of Organic Chemistry*, **1974**, 39 (24), 3612-3614.
536. J. H. Penn, E. Cox, New and convenient method for radical-anion lifetime determination // *The Journal of Organic Chemistry*, **1986**, 51 (23), 4447-4449.
537. C. Thobie-Gautier, M. Genesty, C. Degrand, Acetonitrile is a better solvent than dimethyl sulfoxide for electrochemically induced $S_{RN}1$ substitution reactions with

- chalcogenophenoxide anions // *The Journal of Organic Chemistry*, **1991**, 56 (10), 3452-3454.
538. F. M'Halla, J. Pinson, J. M. Saveant, The solvent as hydrogen-atom donor in organic electrochemical reactions. Reduction of aromatic halides // *Journal of the American Chemical Society*, **1980**, 102 (12), 4120-4127.
539. Z. V. Todres, *Organic Ion Radicals: Chemistry and Applications*, Marcel Dekker, Inc., NY & Basel, 2003.
540. R. A. Rossi, R. H. De Rossi, A. F. Lopez, Photostimulated arylation of cyanomethyl anion by the $S_{RN}1$ mechanism of aromatic substitution // *The Journal of Organic Chemistry*, **1976**, 41 (21), 3371-3373.
541. R. A. Rossi, R. H. De Rossi, A. F. Lopez, Reaction of 1-halonaphthalenes with nucleophiles by the $S_{RN}1$ mechanism of aromatic substitution // *Journal of the American Chemical Society*, **1976**, 98 (5), 1252-1257.
542. J. F. Bunnett, Aromatic substitution by the $S_{RN}1$ mechanism // *Accounts of Chemical Research*, **1978**, 11 (11), 413-420.
543. R. A. Rossi, Phenomenon of radical anion fragmentation in the course of aromatic $S_{RN}1$ reactions // *Accounts of Chemical Research*, **1982**, 15 (6), 164-170.
544. A. B. Pierini, M. T. Baumgartner, R. A. Rossi, Regiochemistry of the coupling of aryl radicals with nucleophiles derived from the naphthyl system. Experimental and theoretical studies // *The Journal of Organic Chemistry*, **1991**, 56 (2), 580-586.
545. R. Beugelmans, M. Bois-Choussy, $S_{RN}1$ studies. 26. $S_{RN}1$ -based methodology for synthesis of naphthylquinolines and naphthylisoquinolines // *The Journal of Organic Chemistry*, **1991**, 56 (7), 2518-2522.
546. J. F. Bunnett, X. Creary, Arylation of arenethiolate ions by the $S_{RN}1$ mechanism. Convenient synthesis of diaryl sulfides // *The Journal of Organic Chemistry*, **1974**, 39 (21), 3173-3174.
547. R. A. Alonso, R. A. Rossi, Photostimulated reaction of diphenylarsenide and diphenylstibide ions with haloaromatic compounds by the $S_{RN}1$ mechanism. Electron transfer vs. bond breaking of the radical anion intermediate // *The Journal of Organic Chemistry*, **1982**, 47 (1), 77-80.
548. R. A. Rossi, S. M. Palacios, A. N. Santiago, Reaction of 1-bromoadamantane with diphenylphosphide and diphenylarsenide ions by the $S_{RN}1$ mechanism. Facile nucleophilic substitution at the bridgehead position // *The Journal of Organic Chemistry*, **1982**, 47 (24), 4654-4657.

549. M. H. Hnoosh, R. A. Zingaro, Electron spin resonance studies of the reactions of tri(1-naphthyl)phosphine and its oxide, sulfide, and selenide with alkali metals in tetrahydrofuran and 1,2-dimethoxyethane // *Journal of the American Chemical Society*, **1970**, 92 (14), 4388-4395.
550. А. В. Ильясов, Я. А. Левин, И. Д. Морозова, А. А. Вафина, И. П. Гозман, Е. И. Зороацкая, О делокализации неспаренного электрона в фосфорсодержащих анион-радикалах // *Доклады Академии наук СССР*, **1971**, 201 (1), 108-111.
551. Р. Насиров, С. П. Солодовников, М. И. Кабачник, Изучение восстановления и расщепления трифенилфосфина щелочными металлами методом ЭПР // *Известия АН СССР. Серия Химическая*, **1976** (10), 2387-2389.
552. J. Dupré, A.-C. Gaumont, S. Lakhdar, Mechanistic Investigations of Reactions of the Frustrated Lewis Pairs (Triarylphosphines/B(C₆F₅)₃) with Michael Acceptors // *Organic Letters*, **2017**, 19 (3), 694-697.
553. F. Yang, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, Synthesis of 1-(9-Anthracene)phosphirane and Novel Intramolecular π -Stacking of 1-(9-Anthracene)phosphirane Ligands in acis-Platinum(II) Complex // *Organometallics*, **1999**, 18 (20), 4222-4225.
554. R. H. Laitinen, V. Heikkinen, M. Haukka, A. M. P. Koskinen, J. Pursiainen, 2-Thioanisylchlorophosphine, new starting material for the preparation of multidentate phosphine ligands: syntheses and characterization of derivatives of 2-anisyl- and 2-thioanisylchlorophosphines // *Journal of Organometallic Chemistry*, **2000**, 598 (2), 235-242.
555. J. H. K. Yip, J. Prabhavathy, A Luminescent Gold Ring That Flips Like Cyclohexane // *Angewandte Chemie International Edition*, **2001**, 40 (11), 2159-2162.
556. F. Yang, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, Inter- and Intramolecular π -Stacking Interactions incis-Bis{1-(9-anthracene)}phosphirane Complexes of Platinum(II) // *Inorganic Chemistry*, **2002**, 41 (18), 4805-4809.
557. K. Zhang, J. Prabhavathy, J. H. K. Yip, L. L. Koh, G. K. Tan, J. J. Vittal, First Examples of AuI-X-AgIHalonium Cations (X = Cl and Br) // *Journal of the American Chemical Society*, **2003**, 125 (28), 8452-8453.
558. R. Lin, J. H. K. Yip, K. Zhang, L. L. Koh, K.-Y. Wong, K. P. Ho, Self-Assembly and Molecular Recognition of a Luminescent Gold Rectangle // *Journal of the American Chemical Society*, **2004**, 126 (48), 15852-15869.
559. R. Lin, J. H. K. Yip, Self-Assembly, Structures, and Solution Dynamics of Emissive Silver Metallacycles and Helices // *Inorganic Chemistry*, **2006**, 45 (11), 4423-4430.

560. А. В. Петров, кхн автореф., МПГУ, 2007.
561. J. Hu, R. Lin, J. H. K. Yip, K.-Y. Wong, D.-L. Ma, J. J. Vittal, Synthesis and Electronic Spectroscopy of Luminescent Cyclometalated Platinum–Anthracenyl Complexes // *Organometallics*, 2007, 26 (26), 6533–6543.
562. П. В. Слитиков, А. В. Петров, Е. Н. Расапкина, Э. Е. Нифантьев, Современный этап развития химии фосфорсодержащих производных антрацена // *Журнал общей химии*, 2010, 80 (1), 73–104.
563. D. Yakhvarov, E. Trofimova, O. Sinyashin, O. Kataeva, Y. Budnikova, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, A. Petr, Y. Krupskaya, V. Kataev, R. d. Klingeler, B. Büchner, New Dinuclear Nickel(II) Complexes: Synthesis, Structure, Electrochemical, and Magnetic Properties // *Inorganic Chemistry*, 2011, 50 (10), 4553–4558.
564. D. G. Yakhvarov, E. A. Trofimova, A. B. Dobrynin, T. P. Gerasimova, S. A. Katsyuba, O. G. Sinyashin, First neutral dinuclear cobalt complex formed by bridging $[\mu\text{-O}2\text{P}(\text{H})\text{R}]$ – ligands: synthesis, X-ray crystal structure and quantum–chemical study // *Mendeleev Communications*, 2015, 25 (1), 27–28.
565. Z. Jiang, M. Xu, F. Li, Y. Yu, Red–Light–Controllable Liquid–Crystal Soft Actuators via Low–Power Excited Upconversion Based on Triplet–Triplet Annihilation // *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135 (44), 16446–16453.
566. S. Yamaguchi, S. Akiyama, K. Tamao, The coordination number–photophysical properties relationship of trianthrylphosphorus compounds: doubly locked fluorescence of anthryl groups // *Journal of Organometallic Chemistry*, 2002, 646 (1–2), 277–281.
567. Z. Fei, N. Kocher, C. J. Mohrschladt, H. Ihmels, D. Stalke, Single Crystals of the Disubstituted Anthracene 9,10–(Ph₂PS)₂C₁₄H₈ Selectively and Reversibly Detect Toluene by Solid–State Fluorescence Emission // *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, 42 (7), 783–787.
568. J. Li, X.-F. Zhu, L.-Y. Zhang, Z.-N. Chen, Structures and luminescence properties of diethyldithiocarbamate–bridged polynuclear gold(i) cluster complexes with diphosphine/triophosphine // *RSC Advances*, 2015, 5 (44), 34992–34998.
569. M. Pramanik, N. Chatterjee, S. Das, K. D. Saha, A. Bhaumik, Anthracene–bisphosphonate based novel fluorescent organic nanoparticles explored as apoptosis inducers of cancer cells // *Chemical Communications*, 2013, 49 (82), 9461.
570. G. Schwab, D. Stern, D. Leusser, D. Stalke, Syntheses and Structures of 9–Bromo–10–diphenylphosphanyl anthracene and its Oxidation Products // *Zeitschrift für Naturforschung B*, 2007, 62 (5), 711–716.

571. A. Bessmertnykh, C. M. Douaihy, R. Guillard, Direct Synthesis of Amino-substituted Aromatic Phosphonates via Palladium-catalyzed Coupling of Aromatic Mono- and Dibromides with Diethyl Phosphite // *Chemistry Letters*, **2009**, 38 (7), 738-739.
572. E. F. Jason, E. K. Fields, Free-Radical Phosphonation of Aromatic Compounds // *The Journal of Organic Chemistry*, **1962**, 27 (4), 1402-1405.
573. М. М. Кабачник, М. Д. Солнцева, В. В. Измер, З. С. Новикова, И. П. Белецкая, // *Журнал органической химии*, **1998**, 34, 106-.
574. М. М. Кабачник, М. Д. Солнцева, В. В. Измер, З. С. Новикова, И. П. Белецкая, Катализируемое палладием арилирование О,О-диалкилфосфитов в условиях межфазного катализа // *Журнал органической химии*, **1998**, 34 (1), 106-111.
575. С. Ф. Малышева, С. Н. Арбузова, Синтез фосфинов и фосфиноксидов на основе элементарного фосфора реакцией Трофимова-Гусаровой в кн. *Современный органический синтез*, ed. Рахманкулов, Химия, М, 2003, pp. 160-187.
576. P. Mulder, O. Mozenon, S. Lin, K. U. Ingold, The Unexpected Desulfurization of 4-Aminothiophenols // *The Journal of Organic Chemistry*, **2007**, 72 (7), 2379-2386.
577. D. P. Serrano, J. Aguado, G. Vicente, N. Sánchez, Effects of hydrogen-donating solvents on the thermal degradation of HDPE // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2007**, 78 (1), 194-199.
578. Patent CN 102041016, **2011**, J. Jin, J. Niu, H. Wang, C. Hou, Y. Yang, *Application of diisooctyl sodiosulfosuccinate as solvent aid to coal direct liquefaction process*.
579. Patent US 20140378718, **2014**, Z. Gu, J. M. Basconi, C. L. Sandu, L. N. Kremer, J. J. Weers, *Method for reducing acids in crude petroleum*.
580. Y. Yang, Q. Wang, H. Chen, X. Zhang, Enhancing selective hydroconversion of C18 fatty acids into hydrocarbons by hydrogen-donors // *Fuel*, **2014**, 133, 241-244.
581. D. Dhar, W. B. Tolman, Hydrogen Atom Abstraction from Hydrocarbons by a Copper(III)-Hydroxide Complex // *Journal of the American Chemical Society*, **2015**, 137 (3), 1322-1329.
582. Patent CN 105689014, **2016**, H. Zhang, W. Wang, J. Li, G. Wang, X. Li, L. Sun, *Method for regenerating noble metal dehydrogenation catalyst*.
583. H. Gao, J. T. Groves, Fast Hydrogen Atom Abstraction by a Hydroxo Iron(III) Porphyrine // *Journal of the American Chemical Society*, **2017**, 139 (11), 3938-3941.
584. Patent CN 103374414, **2013**, M. Shen, X. Chu, L. Yu, L. Tan, B. Li, *Method for removing nickel and vanadium from hydrocarbon oil*.

585. Patent CN 103374385, **2013**, M. Shen, X. Chu, Z. Wang, L. Tan, L. Yu, B. Li, *Composition capable of removing heavy metal from hydrocarbon oil, and preparation and application thereof*.
586. Patent KR 2016005638, **2016**, M. H. Jung, H. H. Lee, J. S. Kim, *Electrolyte and lithium secondary battery containing it*.
587. Patent US 20080014496, **2010**, S. Watanabe, K. Iwamoto, A. Ueda, J. Nunome, H. Koshina, *Secondary nonaqueous electrolyte batteries and devices using the batteries*.
588. Patent JP 2010015718, **2010**, Y. Horikawa, *Nonaqueous electrolytic solutions containing cyclophosphazenes and polycyclic compounds, and secondary batteries using them*.
589. Patent JP 2008084946, **2008**, H. Kanno, M. Ohtsuki, *Nonaqueous electrolytes for double-layer capacitors*.
590. Patent US 6214915, **2001**, R. W. Avakian, W. P. Enlow, C. L. Gray, J. A. Mahood, V. S. Prabhu, *Stabilized thermoplastic compositions*.
591. D. Braun, W. von Gentzkow, A. P. Rudolf, Hydrogenolytic degradation of thermosets // *Polymer Degradation and Stability*, **2001**, 74 (1), 25–32.
592. Patent WO 2002088055, **2002**, M. D. Shahid, *Agents for the inhibition of diene popcorn polymer growth*.
593. Patent US 20020032256, **2002**, K. Miyake, H. Iyama, M. Higo, *Thermally stable butadiene polymer compositions, stabilizers therefor, and stabilization method*.
594. Patent JP 2003155407, **2003**, M. Tanaka, M. Higo, K. Miyake, *Method and agents for whitening prevention of polycarbonates under wet heat atmosphere*.
595. Patent US 6525146, **2003**, M. D. Shahid, *Inhibition of popcorn polymer growth with phenol and nitrogen compounds*.
596. Patent JP 2004115568, **2004**, K. Fukuda, *Polycarbonate compositions and color improvers therefor*.
597. Patent CN 104861311, **2015**, H. Chen, X. Gao, S. Jiang, W. Huang, Y. An, C. Li, Y. Pang, X. Li, *Heat-resistant and radiation-resistant flame-retardant electric cable material and manufacture method*.
598. Patent WO 2000014039, **2000**, M. D. Shahid, *Polymerization inhibitor compositions for vinyl aromatic monomers such as styrene containing dihydroxyarenes and nitroxides*.
599. Patent US 20050113625, **2001**, B. Benage, G. J. Abruscato, D. J. Sikora, R. S. Grewal, *Composition and method for inhibiting polymerization and polymer growth*.
600. Patent CN 106916611, **2017**, Y. Yang, X. Jiang, Q. Guo, J. Yang, Y. Li, *Method for pretreatment of oil-coal slurry for direct liquefaction of coal*.

601. F. Zhao, Y. Liu, Y. Wu, X. Zhao, L. Tan, Study of catalytic aquathermolysis of heavy oil in the presence of a hydrogen donor // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, **2012**, 48 (4), 273-282.
602. Patent CN 102311773, **2012**, Z. Wang, Xu, Zh., Wang, L., Shen, M., Li, B., *Ultrasonic wave-employing method for improving distillation yield of raw oil*.
603. Patent CN 102942945, **2013**, X. Wu, X. Yong, Y. Yu, *Preparation method of soluble mesophase pitch used for spinning pitch-based carbon fiber*.
604. Patent US 20140209049, **2014**, J. C. Trewella, V. Sanchez, R. L. Leisenring, *Composition for reducing polynuclear aromatic hydrocarbon emissions*.
605. P. N. Kuznetsov, L. I. Kuznetsova, F. A. Buryukin, E. N. Marakushina, V. K. Frizorger, Methods for the preparation of coal-tar pitch // *Solid Fuel Chemistry*, **2015**, 49 (4), 213-225.
606. Patent CN 105647554, **2016**, Q. Zhang, W. Liu, X. Wang, B. Zhang, J. Liu, Z. Zhang, *Coal carbonization and coal tar distillation combination process*.
607. Patent JP 2012116891, **2012**, K. Morita, H. Murai, S. Takanezawa, Y. Inoue, *Fireproofing resin compositions, varnishes thereof, and prepregs and laminates therefrom*.
608. D. Koyama, H. J. A. Dale, A. J. Orr-Ewing, Ultrafast Observation of a Photoredox Reaction Mechanism: Photoinitiation in Organocatalyzed Atom-Transfer Radical Polymerization // *Journal of the American Chemical Society*, **2018**, 140 (4), 1285-1293.
609. Patent US 20180237550, **2018**, G. Miyake, J. C. Theriot, M. D. Ryan, R. M. Pearson, T. A. French, H. Yang, A. Lockwood, C. Musgrave, C.-H. Lim, *Compositions and methods of promoting organic photocatalysis*.
610. B. L. Ramsey, R. M. Pearson, L. R. Beck, G. M. Miyake, Photoinduced Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization Using Continuous Flow // *Macromolecules*, **2017**, 50 (7), 2668-2674.
611. J. C. Theriot, C. H. Lim, H. Yang, M. D. Ryan, C. B. Musgrave, G. M. Miyake, Organocatalyzed atom transfer radical polymerization driven by visible light // *Science*, **2016**, 352 (6289), 1082-1086.
612. R. Rajagopalan, T.-S. Lin, A. S. Karwa, A. R. Poreddy, B. Asmelash, R. B. Dorshow, Type 1 Phototherapeutic Agents. 2. Cancer Cell Viability and ESR Studies of Tricyclic Diarylamines // *ACS Medicinal Chemistry Letters*, **2012**, 3 (4), 284-288.
613. T.-S. Lin, R. Rajagopalan, Y. Shen, S. Park, A. R. Poreddy, B. Asmelash, A. S. Karwa, J.-S. A. Taylor, Roles of Free Radicals in Type 1 Phototherapeutic Agents: Aromatic Amines, Sulfenamides, and Sulfenates // *The Journal of Physical Chemistry A*, **2013**, 117 (26), 5454-5462.

614. Patent CN 103641688, **2014**, Q. Wang, W. Tang, X. Feng, X. Xu, M. Yin, Y. Shan, Y. Chen, M. Wang, F. Guan, Y. Zhao, J. Zhang, *Extraction method of 2,3,6,7-Tetrahydroxy-9,10-dimethyl-9,10-dihydroanthracene from chinese medicinal composition Mailuoning injection and its application for treatment of cardiovascular and cerebrovascular diseases.*
615. W.-X. Su, X. Zuo, Z. Xie, G.-P. Zhang, C.-K. Wang, Obvious modulation of rectifying performance by conjugation breaking of the bridging fragment in donor-bridge-acceptor molecular diodes // *RSC Advances*, **2017**, 7 (23), 14200-14205.
616. Patent US 20170271611, **2017**, J. Li, T. Fleetham, *Organic light-emitting diodes comprising fluorescent and phosphorescent emitters and a host, with phosphorescent emitter harvesting electrogenerated excitons and transferring energy to fluorescent emitter.*
617. L. Yang, X. Li, Y. Qu, W. Qu, X. Zhang, Y. Hang, H. Ågren, J. Hua, Red turn-on fluorescent phenazine-cyanine chemodosimeters for cyanide anion in aqueous solution and its application for cell imaging // *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2014**, 203, 833-847.
618. Patent US 20130315825, **2013**, Z. Tu, R. Mach, L. Yu, P. Kotzbauer, *Preparation of tricyclic heteroarom. compds. as alpha-synuclein ligands for use in diagnostic imaging and treatment of synucleinopathies such as Parkinson's disease.*
619. L. Yang, X. Li, J. Yang, Y. Qu, J. Hua, Colorimetric and Ratiometric Near-Infrared Fluorescent Cyanide Chemodosimeter Based on Phenazine Derivatives // *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2013**, 5 (4), 1317-1326.
620. Patent JP 2014037353, **2014**, T. Miyazaki, *5-Aryl-10-benzo[a]fluorenyldihydrophenazines and their applications for organic electroluminescent devices.*
621. Patent US 20150295186, **2015**, A. H. Parham, C. Pflumm, A. Jatsch, T. Eberle, J. V. Kroeber, *Heterocyclic materials for organic electronic devices and their preparation and formulations and mixtures containing them and their use.*
622. Patent KR 2004388, **2019**, J. H. Park, S. I. Kim, *Preparation of heteroaromatic compounds for organic electroluminescent devices.*
623. Patent KR 2015033272, **2015**, D. S. Choi, Y. H. Cho, *Preparation of polycyclic heteroaryl compounds as organic electronic device materials.*
624. Patent CN 103694270, **2016**, Y. Tong, X. Li, Y. Gao, H. Guan, H. Dai, X. Zou, J. Guo, *Functional siloxane containing phenazine and synthesis method thereof.*
625. J. Lee, K. Shizu, H. Tanaka, H. Nakanotani, T. Yasuda, H. Kaji, C. Adachi, Controlled emission colors and singlet-triplet energy gaps of dihydrophenazine-based thermally activated delayed fluorescence emitters // *Journal of Materials Chemistry C*, **2015**, 3 (10), 2175-2181.

626. A. J. Birch, P. Fitton, D. C. C. Smith, D. E. Steere, A. R. Stelfox, 413. Studies in relation to biosynthesis. Part XXXII. Preparation, spectra, and hydrolysis of poly- β -carbonyl compounds // *J. Chem. Soc.*, **1963**, 0 (0), 2209-2216.
627. J. Jiang, Y.-H. Lai, A novel Birch reduction of aromatic compounds using aqueous titanium trichloride: anions of trans-10b,10c-dimethyl-2,7,10b,10c-tetrahydropyrene // *Tetrahedron Letters*, **2003**, 44 (6), 1271-1274.
628. Y. M. Ma, X. Zhou, X. Y. Wei, Z. M. Zong, The Microwave-assisted Hydrogenation of 9,10-Diphenylanthracene over Pd/C // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, **2010**, 32 (13), 1201-1206.
629. H.-B. Pan, C. M. Wai, Facile sonochemical synthesis of carbon nanotube-supported bimetallic Pt-Rh nanoparticles for room temperature hydrogenation of arenes // *New Journal of Chemistry*, **2011**, 35 (8), 1649-1660.
630. C. Hubert, E. G. Bilé, A. Denicourt-Nowicki, A. Roucoux, Rh(0) colloids supported on TiO₂: a highly active and pertinent tandem in neat water for the hydrogenation of aromatics // *Green Chemistry*, **2011**, 13 (7), 1766-1771.
631. A. F. Borowski, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, E. Rozycka-Sokolowska, A. V. Gaudyn, Catalyzed hydrogenation of condensed three-ring arenes and their N-heteroaromatic analogues by a bis(dihydrogen) ruthenium complex // *Dalton Transactions*, **2012**, 41 (46), 14117-14125.
632. C. Liu, Z. Rong, Z. Sun, Y. Wang, W. Du, Y. Wang, L. Lu, Quenched skeletal Ni as the effective catalyst for selective partial hydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons // *RSC Advances*, **2013**, 3 (46), 23984-23988.
633. E. Bresó-Femenia, B. Chaudret, S. Castillón, Selective catalytic hydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons promoted by ruthenium nanoparticles // *Catalysis Science & Technology*, **2015**, 5 (5), 2741-2751.
634. P. T. Huyen, M. Krivec, M. Kočevár, I. C. Bucur, C. Rizescu, V. I. Parvulescu, Hydrogenation of Condensed Aromatic Compounds over Mesoporous Bifunctional Catalysts Following a Diels-Alder Adduct Pathway // *ChemCatChem*, **2016**, 8 (6), 1146-1156.
635. T. V. Chciuk, A. M. Li, A. Vazquez-Lopez, W. R. Anderson, R. A. Flowers, Secondary Amides as Hydrogen Atom Transfer Promoters for Reactions of Samarium Diiodide // *Organic Letters*, **2017**, 19 (1), 290-293.
636. E. Sahle-Demessie, V. G. Devulapelli, A. A. Hassan, Hydrogenation of Anthracene in Supercritical Carbon Dioxide Solvent Using Ni Supported on H β -Zeolite Catalyst // *Catalysts*, **2012**, 2 (1), 85-100.

637. P. W. Rabideau, Z. Marcinow, The Birch reduction of aromatic compounds in *Organic Reactions*, eds. L. A. Paquette and e. al., John Wiley & Sons, Inc., 1992, vol. 42, ch. 1, pp. 1-334.
638. Y. Segawa, D. W. Stephan, Metal-free hydrogenation catalysis of polycyclic aromatic hydrocarbons // *Chemical Communications*, **2012**, 48 (98), 11963.
639. L. J. Hounjet, C. Bannwarth, C. N. Garon, C. B. Caputo, S. Grimme, D. W. Stephan, Combinations of Ethers and B(C₆F₅)₃ Function as Hydrogenation Catalysts // *Angewandte Chemie International Edition*, **2013**, 52 (29), 7492-7495.
640. D. Gärtner, A. Welther, B. R. Rad, R. Wolf, A. Jacobi von Wangelin, Heteroatom-Free Arene-Cobalt and Arene-Iron Catalysts for Hydrogenations // *Angewandte Chemie International Edition*, **2014**, 53 (14), 3722-3726.
641. A. Sattler, G. Zhu, G. Parkin, Multiple Modes for Coordination of Phenazine to Molybdenum. Ring Fusion Promotes Access to η^4 -Coordination, Oxidative Addition of Dihydrogen and Hydrogenation of Aromatic Nitrogen Compounds // *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, 131 (22), 7828-7838.
642. A. J. Athans, J. B. Briggs, W. Jia, G. P. Miller, Hydrogen-protected acenes // *Journal of Materials Chemistry*, **2007**, 17 (25), 2636-2641.
643. G. K. S. Prakash, T. Mathew, E. R. Martinez, P. M. Esteves, G. Rasul, G. A. Olah, BF₃·2CF₃CH₂OH (BF₃·2TFE), an Efficient Superacidic Catalyst for Some Organic Synthetic Transformations // *The Journal of Organic Chemistry*, **2006**, 71 (10), 3952-3958.
644. G. L. Larson, J. L. Fry, Ionic and Organometallic-Catalyzed Organosilane Reductions in *Organic Reactions*, ed. N. J. Hoboken, Wiley, NY, 2008, vol. 71, pp. 1-737.
645. J. M. Khurana, S. Kumar, B. Nand, Facile reductive dehalogenation of organic halides with nickel boride at ambient temperature // *Canadian Journal of Chemistry*, **2008**, 86 (11), 1052-1054.
646. F. Nador, Y. Moglie, C. Vitale, M. Yus, F. Alonso, G. Radivoy, Reduction of polycyclic aromatic hydrocarbons promoted by cobalt or manganese nanoparticles // *Tetrahedron*, **2010**, 66 (24), 4318-4325.
647. M. Szostak, M. Spain, D. J. Procter, Uncovering the Importance of Proton Donors in TmI₂-Promoted Electron Transfer: Facile C-N Bond Cleavage in Unactivated Amides // *Angewandte Chemie International Edition*, **2013**, 52 (28), 7237-7241.
648. M. Szostak, M. Spain, D. J. Procter, Determination of the Effective Redox Potentials of SmI₂, SmBr₂, SmCl₂, and their Complexes with Water by Reduction of Aromatic Hydrocarbons.

- Reduction of Anthracene and Stilbene by Samarium(II) Iodide–Water Complex // *The Journal of Organic Chemistry*, **2014**, 79 (6), 2522–2537.
649. T. V. Chciuk, B. P. Boland, R. A. Flowers, Mechanistic study of the samarium diiodide—N,N-dimethyl-2-aminoethanol reducing system // *Tetrahedron Letters*, **2015**, 56 (23), 3212–3215.
650. T. V. Chciuk, R. A. Flowers, Proton–Coupled Electron Transfer in the Reduction of Arenes by SmI₂–Water Complexes // *Journal of the American Chemical Society*, **2015**, 137 (35), 11526–11531.
651. Y. Zhang, J. Zhu, Y.–T. Xia, X.–T. Sun, L. Wu, Efficient Hydrogenation of Nitrogen Heterocycles Catalyzed by Carbon–Metal Covalent Bonds–Stabilized Palladium Nanoparticles: Synergistic Effects of Particle Size and Water // *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2016**, 358 (19), 3039–3045.
652. Y. Zhang, M. Mao, Y.–G. Ji, J. Zhu, L. Wu, Modular metal–carbon stabilized palladium nanoparticles for the catalytic hydrogenation of N–heterocycles // *Tetrahedron Letters*, **2016**, 57 (3), 329–332.
653. P. Nandi, J. L. Dye, J. E. Jackson, Birch Reductions at Room Temperature with Alkali Metals in Silica Gel (Na₂K–SG(I)) // *The Journal of Organic Chemistry*, **2009**, 74 (16), 5790–5792.
654. M. J. Costanzo, M. N. Patel, K. A. Petersen, P. F. Vogt, Ammonia–free Birch reductions with sodium stabilized in silica gel, Na–SG(I) // *Tetrahedron Letters*, **2009**, 50 (39), 5463–5466.
655. T. V. Chciuk, W. R. Anderson, R. A. Flowers, High–Affinity Proton Donors Promote Proton–Coupled Electron Transfer by Samarium Diiodide // *Angewandte Chemie International Edition*, **2016**, 55 (20), 6033–6036.
656. B. Yoon, C. M. Wai, Microemulsion–Templated Synthesis of Carbon Nanotube–Supported Pd and Rh Nanoparticles for Catalytic Applications // *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, 127 (49), 17174–17175.
657. G. Radivoy, F. Alonso, M. Yus, Reduction of sulfonates and aromatic compounds with the NiCl₂·2H₂O/Li–arene (cat.) combination // *Tetrahedron*, **1999**, 55 (50), 14479–14490.
658. "Sodium Potassium (Na₂K)–Silica Gel: Na₂K–SG(I)", in Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis (e-EROS), (Y. Takahashi), **2012**.
659. V. A. Kuimov, N. K. Gusarova, S. F. Malysheva, B. A. Trofimov, Transition metal–free regioselective access to 9,10–dihydroanthracenes via the reaction of anthracenes with elemental phosphorus in the KOH/DMSO system // *Tetrahedron Letters*, **2018**, 59 (52), 4533–4536.

660. V. A. Kuimov, N. K. Gusarova, S. F. Malysheva, T. V. Kon'kova, B. A. Trofimov, Reduction of Acridine and 9-Chloroacridine with Red Phosphorus in the KOH/DMSO System // *Doklady Chemistry*, **2019**, 487 (1), 177-179.
661. M. Fieser, J. F. Fieser, Reagent DMSO in *Reagent for organic synthesis*, Wiley, 1974, vol. 4.
662. O. N. Chupakhin, A. V. Shchepochkin, V. N. Charushin, A. V. Maiorova, T. V. Kulikova, K. Y. Shunyaev, A. N. Enyashin, P. A. Slepukhin, A. I. Suvorova, Electrochemical Oxidative Aromatization of 9-Substituted 9,10-Dihydroacridines: Cleavage of C-H vs C-X Bond // *XГС*, **2019**, 55 (10), 956-963.
663. С. Ф. Малышева, Н. К. Гусарова, Т. Н. Рахматулина, Т. И. Казанцева, В. И. Дмитриев, Б. А. Трофимов, Трис(2-фенилэтил)фосфиноксид из красного фосфора и стирола // *Известия АН. Серия химическая*, **1989** (7), 1705.
664. Н. К. Гусарова, С. И. Шайхудинова, Т. И. Казанцева, С. Ф. Малышева, Б. Г. Сухов, Н. А. Белогорлова, В. И. Дмитриев, Б. А. Трофимов, Реакции элементарного фосфора и фосфина с электрофилами в сверхосновных системах. XIV. Фосфорилирование 2-винилнафталина элементарным фосфором и фосфинами в системе КОН-ДМСО // *Журнал общей химии*, **2002**, 72 (3), 399-403.
665. Б. А. Трофимов, В. И. Дмитриев, Т. И. Казанцева, С. И. Шайхудинова, С. Ф. Малышева, М. В. Сигалов, Н. К. Гусарова, Фосфорилирование 4-винилпиридина элементарным фосфором в системе КОН-Диметилсульфоксид // *Журнал общей химии*, **1990**, 60 (9), 2174.
666. Б. А. Трофимов, С. И. Шайхудинова, В. И. Дмитриев, К. В. Непомнящих, Т. И. Казанцева, Н. К. Гусарова, Реакции элементарного фосфора и фосфина с электрофилами в сверхосновных системах. X. Фосфорилирование 2-винилпиридина элементарным фосфором и фосфином в системе КОН-ДМСО // *Журнал общей химии*, **2000**, 70 (1), 43-48.
667. Т. И. Казанцева, к.х.н. автореф., ИРХ СО РАН, **2002**.
668. T. Fujita, S. Watanabe, K. Suga, H. Nakayama, The Reaction of Carboxylic Acids with Conjugated Olefins Using Sodium Naphthalenide in the Presence of N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamine // *Synthesis*, **1979**, 1979 (04), 310-311.
669. 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, Реакции элементарного фосфора с электрофилами в сверхосновных системах. XVII. Фосфорилирование арилалкенов активными модификациями элементарного фосфора // *Журнал общей химии*, **2005** 75 (8), 1439-1444.

670. И. Г. Зенкевич, Гомологические инкременты газохроматографических индексов удерживания как характеристика полярности органических соединений // *Журнал общей химии*, **2019**, 89 (3), 331–341.
671. Н. К. Гусарова, С. Н. Арбузова, М. В. Богданова, Д. В. Павлов, Т. Н. Комарова, Б. А. Трофимов, Первый пример микроволновой активации элементного фосфора в реакции с 2-винилпиридином // *Журнал общей химии*, **2005**, 75 (11), 1929–2930.
672. B. A. Trofimov, L. Brandsma, S. N. Arbuzova, S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, Nucleophilic addition of phosphine to aryl- and hetarylethenes a convenient synthesis of bis(2-arylalkyl)- and bis(2-hetaralkyl)phosphines // *Tetrahedron Letters*, **1994**, 35 (41), 7647–7650.
673. D. Jaspers, S. Doye, Potassium Hydroxide Catalyzed Addition of Arylamines to Styrenes // *Synlett*, **2011** (10), 1444–1448.
674. C. Walling, L. Bollyky, The Addition of Dimethyl Sulfoxide Anion to Olefins and the Pyrolysis of Sulfoxides // *Journal of Organic Chemistry*, **1964**, 29 (9), 2693–2698.
675. Б. А. Трофимов, Б. Г. Сухов, С. Ф. Малышева, Н. К. Гусарова, Направленный синтез фосфинов и их производных на основе элементного фосфора: дизайн новых лигандов для металлокомплексных катализаторов // *Катализ в промышленности*, **2006** (4), 18–23.
676. Б. Г. Сухов, П. Б. Крайкивский, С. Ф. Малышева, В. В. Сараев, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов, Новые высокоэффективные катализаторы для ди- и олигомеризации олефинов // *Наука производству*, **2004** (1), 33–34.
677. B. A. Trofimov, S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, V. A. Kuimov, N. A. Belogorlova, B. G. Sukhov, 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 // *Tetrahedron Letters*, **2008**, 49 (21), 3480–3483.
678. B. Trofimov, N. Gusarova, L. Brandsma, Generation of Phosphide Anions from Phosphorus Red and Phosphine in Strongly Basic Systems to Form Organylphosphines and -Oxides // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **1996**, 109 (1–4), 601–604.
679. Патент СССР, SU 1143749, **1985**, Б. Н. Ласкорин, В. В. Якшин, М. И. Тымонюк, Способ получения третичных фосфинов, их окисей или тиоокисей.
680. F. Slowinski, C. Aubert, M. Malacria, Diastereoselective Cobalt-Mediated [2 + 2 + 2] Cycloadditions of Substituted Linear Enediynes Phosphine Oxides: Scope and Limitations // *The Journal of Organic Chemistry*, **2003**, 68 (2), 378–386.

681. Патент СССР., SU 763352, 1980, В. В. Маловик, В. А. Бондарь, Л. А. Козачко, Н. П. Чернухо, В. Я. Семений, *Способ получения третичных фосфинсульфидов.*
682. С. В. Ясько, Н. А. Корчевин, Н. К. Гусарова, Т. И. Казанцева, Н. А. Чернышева, Л. В. Клыба, Б. А. Трофимов, Синтез дифенилтиофенов из элементной серы и стирола при микроволновом воздействии // *XГС*, 2006 (11), 1728–1729.
683. D. S. Flett, Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants // *Journal of Organometallic Chemistry*, 2005, 690 (10), 2426–2438.
684. R. J. Baker, J. Fuchs, A. J. Richards, H. V. Ogilvie, Perfluorinated phosphine oxide and sulfides as extractants for heavy metals and radionuclides // *Journal of Environmental Management*, 2011, 92 (10), 2781–2785.
685. *Germany Pat.*, DE 2254479, 1973, D. G. E. F. Rouget, J.-C. E. C. Mayeux, *Process for the production of phosphin oxides and sulphides and their use as well as new phosphinsulfide.*
686. *Japan Pat.*, WO 2011018161, 2011, A. Cao, Y. Liu, X. Fan, S. X. Feng, P. Schmitt, Z. Zhou, *Compounds for quenching reactive metal catalytic species remained in polyester polyol resins, quenching process and its application in polyurethane production therein.*
687. Patent US 5871898A, 1999, H. Mifune, T. Kojima, *Silver halide photographic emulsion.*
688. *Japan Pat.*, JP2004119260A, 2004, H. Inagaki, N. Takami, *Nonaqueous electrolyte battery.*
689. *Korean Pat.*, US 20100197821, 2010, C. H. Jeong, Y. Y. Lyu, S. J. SONG, *Adhesive composition and adhesive film made therefrom.*
690. B. P. Smyser, E. Hodgson, Metabolism of phosphorus-containing compounds by pig liver microsomal FAD-containing monooxygenase // *Biochemical Pharmacology*, 1985, 34 (8), 1145–1150.
691. Y. Matano, K. Matsumoto, T. Shibano, H. Imahori, Porphyrin-appended phosphapalladacycle precatalysts: effects of central metals on the catalytic activity in a high-temperature Heck reaction // *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2012, 15 (11n12), 1172–1182.
692. M. Hayashi, H. Takezaki, Y. Hashimoto, K. Takaoki, K. Saigo, Phosphine sulfides: Novel effective ligands for the palladium-catalyzed bisalkoxycarbonylation of olefins // *Tetrahedron Letters*, 1998, 39 (41), 7529–7532.
693. P. Braunstein, F. Naud, Hemilability of Hybrid Ligands and the Coordination Chemistry of Oxazoline-Based Systems // *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40 (4), 680–699.
694. T. Cantat, N. Mézailles, L. Ricard, Y. Jean, P. Le Floch, A Bis(thiophosphinoyl)methanediide Palladium Complex: Coordinated Dianion or Nucleophilic Carbene Complex? // *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43 (46), 6382–6385.

695. J. W. Faller, J. C. Wilt, J. Parr, Kinetic Resolution and Unusual Regioselectivity in Palladium-Catalyzed Allylic Alkylations with a Chiral P,S Ligand // *Organic Letters*, **2004**, 6 (8), 1301-1304.
696. S. E. Denmark, M. T. Burk, Enantioselective Bromocycloetherification by Lewis Base/Chiral Brønsted Acid Cooperative Catalysis // *Organic Letters*, **2011**, 14 (1), 256-259.
697. T. P. A. Ruberu, H. R. Albright, B. Callis, B. Ward, J. Cisneros, H.-J. Fan, J. Vela, Molecular Control of the Nanoscale: Effect of Phosphine-Chalcogenide Reactivity on CdS-CdSe Nanocrystal Composition and Morphology // *ACS Nano*, **2012**, 6 (6), 5348-5359.
698. X. Wei, P. Johnson, R. J. K. Taylor, Organolithium addition to styrene and styrene derivatives: scope and limitations // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, **2000** (7), 1109-1116.
699. P. Horrillo-Martínez, K. C. Hultsch, A. Gil, V. Branchadell, Base-Catalyzed Anti-Markovnikov Hydroamination of Vinylarenes – Scope, Limitations and Computational Studies // *European Journal of Organic Chemistry*, **2007**, 2007 (20), 3311-3325.
700. A. L. Rodríguez, T. Bunlaksananusorn, P. Knochel, Potassiumtert-Butoxide Catalyzed Addition of Carbonyl Derivatives to Styrenes // *Organic Letters*, **2000**, 2 (21), 3285-3287.
701. N. K. Gusarova, S. F. Malysheva, N. y. A. Belogorlova, A. V. Artem'ev, V. A. Kuimov, B. A. Trofimov, Reaction of Red Phosphorus with 4-Methoxystyrene in KOH-DMSO System. One-Pot Synthesis of Tris[2-(4-methoxyphenyl)ethyl]phosphane Oxide // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **2010**, 186 (1), 98-104.
702. С. Ф. Мальшева, Н. К. Гусарова, Н. А. Белогорлова, В. А. Куимов, А. В. Артемьев, Н. П. Тарасова, Ю. В. Сметанников, Б. А. Трофимов, Нанокomпозиты красного фосфора в реакции с 4-метоксистиролом // *Журнал общей химии*, **2010**, 80 (7), 1214-1216.
703. K. Okamoto, R. Akiyama, S. Kobayashi, Suzuki-Miyaura Coupling Catalyzed by Polymer-Incarcerated Palladium, a Highly Active, Recoverable, and Reusable Pd Catalyst // *Organic Letters*, **2004**, 6 (12), 1987-1990.
704. S. L. Buchwald, C. Mauger, G. Mignani, U. Scholz, Industrial-Scale Palladium-Catalyzed Coupling of Aryl Halides and Amines –A Personal Account // *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2006**, 348 (1-2), 23-39.
705. A. S. Batsanov, J. P. Knowles, A. Whiting, Mechanistic Studies on the Heck-Mizoroki Cross-Coupling Reaction of a Hindered Vinylboronate Ester as a Key Approach to Developing a Highly Stereoselective Synthesis of a C1-C7Z,Z,E-Triene Synthone for Viridenomycin // *The Journal of Organic Chemistry*, **2007**, 72 (7), 2525-2532.

706. S. Ishikawa, K. Manabe, Ortho-selective Cross Coupling of Dibromophenols and Dibromoanilines with Grignard Reagents in the Presence of Palladium Catalysts Bearing Hydroxylated Oligoarene-type Phosphine // *Chemistry Letters*, **2007**, 36 (11), 1304–1305.
707. R. Martin, S. L. Buchwald, Palladium-Catalyzed Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reactions Employing Dialkylbiaryl Phosphine Ligands // *Accounts of Chemical Research*, **2008**, 41 (11), 1461–1473.
708. I. N. Francesco, A. Wagner, F. Colobert, Suzuki–Miyaura Coupling Reaction of Boronic Acids and Ethyl Glyoxylate: Synthetic Access to Mandelate Derivatives // *European Journal of Organic Chemistry*, **2008**, 2008 (34), 5692–5695.
709. F. Kwong, A. Chan*, Recent Developments on Hemilabile P,O-Type Ligands in Cross-Coupling Reactions // *Synlett*, **2008**, 2008 (10), 1440–1448.
710. R. Martinez, R. Chevalier, S. Darses, J.-P. Genet, A Versatile Ruthenium Catalyst for C–C Bond Formation by C–H Bond Activation // *Angewandte Chemie International Edition*, **2006**, 45 (48), 8232–8235.
711. L. Panella, A. M. Aleixandre, G. J. Kruidhof, J. Robertus, B. L. Feringa, J. G. de Vries, A. J. Minnaard, Enantioselective Rh-Catalyzed Hydrogenation of N-Formyl Dehydroamino Esters with Monodentate Phosphoramidite Ligands // *The Journal of Organic Chemistry*, **2006**, 71 (5), 2026–2036.
712. S. Matsukawa, I. Sekine, A. Iitsuka, Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphine (TTMPP): Efficient Catalysts for the Cyanosilylation and Cyanocarbonation of Aldehydes and Ketones // *Molecules*, **2009**, 14 (9), 3353–3359.
713. T. Fukuyama, S. Nishitani, T. Inouye, K. Morimoto, I. Ryu, Effective Acceleration of Atom Transfer Carbonylation of Alkyl Iodides by Metal Complexes. Application to the Synthesis of the Hinokinin Precursor and Dihydrocapsaicin // *Org. Lett.*, **2008**, 8 (7), 1383–1386.
714. С. Ф. Малышева, Н. А. Белогорлова, В. А. Куимов, Ю. И. Литвинцев, Н. М. Гоголева, А. Н. Чеснокова, С. Д. Максименко, Н. А. Иванов, Б. Г. Сухов, Н. К. Гусарова, Синтез новых протонпроводящих ионных жидкостей их 1-Н- и 1-алкилимидазолов и гипофосфористой кислоты // *Бутлеровские сообщения*, **2017**, 52 (10), 50–55.
715. N. Weferling, M. Sicken, S. Hoerold, Formation of Methylphosphonous Acid by Alkylation of Yellow Phosphorus // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **2010**, 177 (6–7), 1757–1761.
716. В. М. Петриев, Е. Л. Афанасьева, В. Г. Скворцов, Остеотропные радиофармпрепараты на основе фосфоновых кислот для лечения костных метастазов человека (обзор) // *Хим.-фарм. ж.*, **2008**, 42 (5), 3–10.

717. D. Virieux, J.-N. Volle, N. Bakalara, J.-L. Pirat, Synthesis and Biological Applications of Phosphinates and Derivatives in *Phosphorus Chemistry I. Asymmetric synthesis and Bioactive Compounds*, ed. J.-L. Montchamp, Springer, 2015, vol. 360, pp. 39-114.
718. В. М. Петриев, В. К. Тищенко, О. В. Сирук, О. А. Сморицкая, В. Г. Скворцова, Фармакокинетические исследования нового диагностического радиофармпрепарата "99mTc-пентафосфоновая кислота" в организме крыс с экспериментальной моделью костной мозоли // *Хим.-фарм. ж.*, 2014, 48 (6), 3-8.
719. Н. К. Гусарова, С. И. Шайхудинова, Т. И. Казанцева, С. Ф. Малышева, Б. Г. Сухов, Н. А. Белогорлова, В. И. Дмитриев, Б. А. Трофимов, Реакции элементарного фосфора и фосфина с электрофилами в сверхосновных системах XIV. Фосфорилирование 2-винилнафталина элементарным фосфором и фосфином в системе КОН-ДМСО // *Журнал общей химии*, 2002, 72 (3), 399-403.
720. С. Н. Арбузова, Н. К. Гусарова, С. Ф. Малышева, L. Brandsma, А. И. Албанов, Б. А. Трофимов, Реакция красного фосфора с электрофилами в сверхосновных системах VIII. Реакция красного фосфора и фосфина с арилалкенами // *Журнал общей химии*, 1996, 66 (1), 56-60.
721. N. K. Gusarova, S. F. Malysheva, N. A. Belogorlova, A. V. Artem'ev, V. A. Kuimov, B. A. Trofimov, Reaction of Red Phosphorus with 4-Methoxystyrene in KOH-DMSO System: One-Pot Synthesis of Tris 2-(4-methoxyphenyl)ethyl phosphane Oxide // *Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements*, 2011, 186 (1), 98-104.
722. Н. К. Гусарова, А. О. Сутырина, Е. А. Матвеева, И. В. Стерхова, В. И. Смирнов, Б. А. Трофимов, Однореакторный бесхлорный синтез хиральных фосфорорганических соединений из элементарного фосфора и димера альфа-метилстирола // *Доклады Академии наук*, 2018, 478 (1), 44-47.
723. S. F. Malysheva, N. A. Belogorlova, N. K. Gusarova, A. V. Artem'ev, A. I. Albanov, B. A. Trofimov, Reaction of Red Phosphorus with Allylbenzene in Superbasic System KOH-DMSO // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 2011, 186 (8), 1688-1693.
724. А. В. Артемьев, С. Ф. Малышева, А. О. Корочева, С. В. Федоров, Прямое фосфорилирование β -алкилстиролов элементарным фосфором в условиях реакции Трофимова-Гусаровой // *Журнал органической химии*, 2013, 49 (12), 1857-1859.
725. B. A. Trofimov, A. V. Artem'ev, N. K. Gusarova, A. O. Sutyryna, S. F. Malysheva, L. A. Orarina, Hydrophosphorylation of vinyl sulfides with elemental phosphorus in the KOH/DMSO(H₂O) system: synthesis of 2-alkyl(aryl)thioethylphosphinic acids // *Journal of Sulfur Chemistry*, 2017, 39 (1), 112-118.

726. А. В. Артемьев, Н. К. Гусарова, А. О. Корочева, Е. А. Матвеева, Б. А. Трофимов, Первый пример прямого фосфорилирования винилсиланов элементарным фосфором в сверхосновной среде // *Журнал общей химии*, **2015**, 85 (10), 1745–1746.
727. L.-B. Han, Y. Ono, H. Yazawa, Nickel-Catalyzed Addition of P(O)-H Bonds to Propargyl Alcohols: One-Pot Generation of Phosphinoyl 1,3-Butadienes // *Organic Letters*, **2005**, 7 (14), 2909–2911.
728. Q. Xu, R. Shen, Y. Ono, R. Nagahata, S. Shimada, M. Goto, L.-B. Han, A new oxapalladacycle generated via ortho C-H activation of phenylphosphinic acid: an efficient catalyst for Markovnikov-type additions of E-H bonds to alkynes // *Chem. Commun.*, **2011**, 47 (8), 2333–2335.
729. H. Liu, X. Wang, C. Ma, Synthesis of Imidazo[1,5-a]quinolines via Metal-Free Oxidative Amination of sp³ C-H Bonds // *Synthesis*, **2018**, 50 (14), 2761–2767.
730. T. Chen, C.-Q. Zhao, L.-B. Han, Hydrophosphorylation of Alkynes Catalyzed by Palladium: Generality and Mechanism // *Journal of the American Chemical Society*, **2018**, 140 (8), 3139–3155.
731. S.-i. Kawaguchi, H. Masuno, M. Sonoda, A. Nomoto, A. Ogawa, Highly regioselective hydroiodination of terminal alkynes and silylalkynes with iodine and phosphorus reagents leading to internal iodoalkenes // *Tetrahedron*, **2012**, 68 (47), 9818–9825.
732. П. Г. Мингалев, Г. В. Лисичкин, Химическое модифицирование поверхности оксидных материалов органическими кислотами фосфора(V) и их эфирами // *Успехи химии*, **2006**, 75 (6), 604–624.
733. *Physical Chemistry of Biological Interfaces*, M. Dekker, NY, 1 edn., 2000.
734. P. H. Mutin, G. Guerrero, A. Vioux, Hybrid materials from organophosphorus coupling molecules // *Journal of Materials Chemistry*, **2005**, 15 (35–36), 3761–3768.
735. Z. Lin, Organic-Inorganic Nanohybrids through the Direct Tailoring of Semiconductor Nanocrystals with Conjugated Polymers // *Chemistry - A European Journal*, **2008**, 14 (21), 6294–6301.
736. B. Vasnar, M. Litschauer, S. Abermann, E. Bertagnolli, G. Strasser, M.-A. Neouze, Layer-by-layer assembly of titania nanoparticles based ionic networks // *Chem. Commun.*, **2011**, 47 (1), 361–363.
737. С. Ф. Малышева, Н. А. Белогорлова, А. В. Артемьев, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов, Синтез 1-метил-2-фенилэтил- и бис(1-метил-2-фенилэтил)фосфиновых кислот из красного фосфора и аллилбензола // *Журнал общей химии*, **2011**, 81 (1), 144–146.

738. О. А. Воробьева, Д. С. Малыгина, Е. В. Грубова, Е. В. Мельникова, Производные бетулина. Биологическая активность и повышение растворимости // *Химия растительного сырья*, **2019** (4), 407-430.
739. С. Ф. Малышева, В. А. Куимов, А. В. Артемьев, Н. А. Белогорлова, А. И. Албанов, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов, Синтез 1-метил-2-(мтоксиарил)этилфосфонистых кислот из красного фосфора и аллилметоксибензолов // *Известия АН. Серия химическая*, **2012** (9), 1171-1175.
740. C. Fougère, E. Guénin, J. Hardouin, M. Lecouvey, Rapid and Efficient Synthesis of Unsymmetrical Phosphinic Acids R^p(O)OHR" // *European Journal of Organic Chemistry*, **2009**, 2009 (34), 6048-6054.
741. C. Petit, F. Fécourt, J.-L. Montchamp, Synthesis of Disubstituted Phosphinates via Palladium-Catalyzed Hydrophosphinylation of H-Phosphinic Acids // *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2011**, 353 (11-12), 1883-1888.
742. Н. А. Антонова, М. Н. Коляда, В. П. Осипова, Ю. Т. Пименов, Н. Т. Берберова, В. Ю. Тюрин, Ю. А. Грачева, Е. Р. Милаева, // *Докл. АН*, **2008**, 419, 342-343.
743. L. Deng, S. Sundriyal, V. Rubio, Z.-z. Shi, Y. Song, Coordination Chemistry Based Approach to Lipophilic Inhibitors of 1-Deoxy-d-xylulose-5-phosphate Reductoisomerase // *Journal of Medicinal Chemistry*, **2009**, 52 (21), 6539-6542.
744. S. S. Chandran, J. W. Frost, Aromatic inhibitors of dehydroquinase synthase: synthesis, evaluation and implications for gallic acid biosynthesis // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **2001**, 11 (12), 1493-1496.
745. R. Zhang, M. Curreli, M. E. Thompson, Selective, Electrochemically Activated Biofunctionalization of In₂O₃ Nanowires Using an Air-Stable Surface Modifier // *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2011**, 3 (12), 4765-4769.
746. J. A. Pino, Y. Febles, Odour-active compounds in banana fruit cv. Giant Cavendish // *Food Chemistry*, **2013**, 141 (2), 795-801.
747. B. Teixeira, A. Marques, C. Ramos, N. R. Neng, J. M. F. Nogueira, J. A. Saraiva, M. L. Nunes, Chemical composition and antibacterial and antioxidant properties of commercial essential oils // *Industrial Crops and Products*, **2013**, 43, 587-595.
748. В. А. Куимов, С. Ф. Малышева, А. В. Артемьев, С. О. Кенжетаева, Н. А. Белогорлова, Т. Н. Комарова, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов, Микроволновой синтез вторичных фосфинов и фосфиноксидов из элементного фосфора и аллилметоксибензолов в системе КОН-ДМСО // *Журнал органической химии*, **2014**, 50 (10), 1456-1459.

749. X. Zhang, H. Liu, X. Hu, G. Tang, J. Zhu, Y. Zhao, Ni(II)/Zn Catalyzed Reductive Coupling of Aryl Halides with Diphenylphosphine Oxide in Water // *Organic Letters*, **2011**, 13 (13), 3478–3481.
750. Ф. Коттон, Д. Уилкинсон, *Современная неорганическая химия*, Мир, М, 1969.
751. M. Tanaka, Homogeneous Catalysis for H-P Bond Addition Reactions in *New Aspects in Phosphorus Chemistry IV*, ed. J.-P. Majoral, Springer, Berlin, 2004, pp. 26–54.
752. V. P. Ananikov, D. G. Musaev, K. Morokuma, Critical Effect of Phosphane Ligands on the Mechanism of Carbon–Carbon Bond Formation Involving Palladium(II) Complexes: A Theoretical Investigation of Reductive Elimination from Square–Planar and T–Shaped Species // *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2007**, 2007 (34), 5390–5399.
753. K. D. Troev, *Reactivity of P-H group of phosphorus based compounds*, Academic Press, London, United Kingdom, 2018.
754. I. V. Lapshin, I. V. Basalov, K. A. Lyssenko, A. V. Cherkasov, A. A. Trifonov, CaII, YbII and SmII Bis(Amido) Complexes Coordinated by NHC Ligands: Efficient Catalysts for Highly Regio- and Chemoselective Consecutive Hydrophosphinations with PH₃ // *Chemistry – A European Journal*, **2019**, 25 (2), 459–463.
755. С. С. Балабанов, кхн автореф. дисс. кхн, Нижегородский ГТУ, **2007**.
756. Z.-W. Tan, J. Sun, C.-Y. Wu, J.-J. Qiu, C.-M. Liu, Phosphorus-containing polymers from THPS. IV: Synthesis and properties of phosphorus-containing polybenzoxazines as a green route for recycling toxic phosphine (PH₃) tail gas // *Journal of Hazardous Materials*, **2017**, 322, 540–550.
757. Л. И. Греков, Совершенствование технологического процесса жидкофазного получения трис(гидроксиметил)фосфина // *Химическая промышленность сегодня*, **2018** (3), 3–8.
758. Patent SU 138617, **1961**, Е. И. Гринштейн, А. Б. Брукер, Л. З. Соборовский, *Способ получения триоксиметилфосфина*.
759. Д. А. Зайцев, В. И. Неделькин, Н. Н. Гребенкин, Н. Н. Роева, Фосфор как техногенный загрязнитель атмосферы предприятиями легкой и пищевой промышленности // *Технологии 21 века в пищевой, перерабатывающей и легкой промышленности*, **2012** (6–2), 2.
760. Patent US 2687437A, **1954**, A. L. Oppegard, *Organic phosphines, their phosphonium halides and methods for preparation thereof*.
761. Ф. У. Стэси, Д. Ф. Гаррис, Образование связей между атомом углерода и гетероатомами в результате свободнорадикальной цепной реакции присоединения к кратным С=С связям

- in *сб. Органические реакции*, Мир, М, под ред. Луценко И. Ф. edn., 1966, vol. т. 13., ch. гл. IV, p. 170.
762. W. Sehrendt, U. W. Gerwarth, R. Haubold, J. v. Jouanne, V. Keller-Rudek, D. Koschel, H. Schäfer, J. Wagner, Mononuclear compounds with hydrogen. Phosphorus in *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry*, eds. D. Koschel and H. Schäfer, Springer-Verlag, Heidelberg, 8 edn., 1993, vol. Supplement volume C1, pp. 267-287.
763. А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, Э. А. Ишмаева, Реакции присоединения фосфорсодержащих соединений с подвижным атомом водорода in *Реакции и методы исследования органических соединений*, eds. Б. А. Казанский, И. Л. Кнунянц, М. М. Шемякина and Н. Н. Мельников, Химия, М, 1968, vol. 19.
764. M. Sugiya, H. Nohira, Synthesis of optically pure bisphosphine oxides and related compounds // *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2000**, 73, 705-712.
765. M. C. Hoff, P. Hill, Acid-Catalyzed Addition of Phosphine to Olefins // *Journal of Organic Chemistry*, **1959**, 24 (3), 356-359.
766. Patent US 2584112, **1952**, H. C. Brown, *Organic phosphines*.
767. E. Hey-Hawkins, A. A. Karasik, Alkylphosphines in *Science of Synthesis*, eds. F. Mathey and B. M. Trost, Thieme, Stuttgart, 2009, vol. 42, ch. 42.4.1.1.1, pp. 71-108.
768. Patent EP 528167, **1993**, P. A. T. Hoye, J. W. Ellis, *Process for the preparation of organophosphines*.
769. Patent GB 2258654, **1993**, P. A. T. Hoye, J. W. Ellis, *Organophosphines*.
770. Patent West German 1078574, **1960**, M. Reuter, E. Wolf, *Tris(β -cyanoethyl)phosphine*.
771. E. Costa, P. G. Pringle, M. B. Smith, K. Worboys, Self-replication of tris(cyanoethyl)phosphine catalysed by platinum group metal complexes // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **1997** (22), 4277-4282.
772. E. Costa, P. G. Pringle, K. Worboys, Chemoselective platinum(0)-catalysed hydrophosphination of ethyl acrylate // *Chemical Communications*, **1998** (1), 49-50.
773. M. Green, M. K. Whittlesey, Complexes containing metal-carbon σ -bonds of the groups iron, cobalt and nickel including carbenes and carbines in *Organometallic Chemistry*, ed. M. Green, RSC, 2000, vol. 28, pp. 367-403.
774. J. J. M. de Pater, B.-J. Deelman, C. J. Elsevier, G. van Koten, Multiphase Systems for the Recycling of Alkoxyacylation Catalysts // *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2006**, 348 (12-13), 1447-1458.

775. S. E. Gibson, M. Rudd, The Role of Secondary Interactions in the Asymmetric Palladium-Catalysed Hydrosilylation of Olefins with Monophosphane Ligands // *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2007**, 349 (6), 781-795.
776. A. Bärner, *Phosphorus Ligands in Asymmetric Catalysis: Synthesis and Applications*, Wiley-VCH, NY, 2008.
777. A. Gallen, A. Riera, X. Verdaguer, A. Grabulosa, Coordination chemistry and catalysis with secondary phosphine oxides // *Catalysis Science & Technology*, **2019**, 9 (20), 5504-5561.
778. G. Y. Li, W. J. Marshall, Air-Stable Phosphine Sulfide Ligand Precursors for Nickel-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Unactivated Aryl Chlorides with Aryl Grignard Reagents // *Organometallics*, **2002**, 21 (4), 590-591.
779. X.-b. Jiang, M. van den Berg, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, J. G. de Vries, The application of monodentate secondary phosphine oxide ligands in rhodium- and iridium-catalyzed asymmetric hydrogenation // *Tetrahedron: Asymmetry*, **2004**, 15 (14), 2223-2229.
780. L. Ackermann, R. Born, J. H. Spatz, A. Althammer, C. J. Gschrei, Air-stable phosphine oxides as preligands for catalytic activation reactions of C-Cl, C-F, and C-H bonds // *Pure and Applied Chemistry*, **2006**, 78 (2), 209-214.
781. L. Ackermann, Air- and Moisture-Stable Secondary Phosphine Oxides as Preligands in Catalysis // *Synthesis*, **2006**, 2006 (10), 1557-1571.
782. D. Gatineau, D. Moraleda, J.-V. Naubron, T. Bürgi, L. Giordano, G. Buono, Enantioselective alkylidenecyclopropanation of norbornenes with terminal alkynes catalyzed by palladium-phosphinous acid complexes // *Tetrahedron: Asymmetry*, **2009**, 20 (16), 1912-1917.
783. F. J. Alguacil, M. Alonso, Transport of Au(CN)₂⁻ across a supported liquid membrane using mixtures of amine Primene JMT and phosphine oxide Cyanex 923 // *Hydrometallurgy*, **2004**, 74 (1-2), 157-163.
784. Z. Shan, Y. Yan-zhao, Z. Tao, H. Jian, L. Chang-Hong, Uranium(VI) extraction by Winsor II microemulsion systems using trialkyl phosphine oxide // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **2005**, 265 (3), 419-421.
785. H. Liu, J. S. Owen, A. P. Alivisatos, Mechanistic Study of Precursor Evolution in Colloidal Group II-VI Semiconductor Nanocrystal Synthesis // *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129 (2), 305-312.
786. A. E. Henkes, Y. Vasquez, R. E. Schaak, Converting Metals into Phosphides: A General Strategy for the Synthesis of Metal Phosphide Nanocrystals // *Journal of the American Chemical Society*, **2007**, 129 (7), 1896-1897.

787. A. Marklund, B. Andersson, P. Haglund, Organophosphorus Flame Retardants and Plasticizers in Swedish Sewage Treatment Plants // *Environmental Science & Technology*, **2005**, 39 (19), 7423-7429.
788. K. Faghihi, K. Zamani, Synthesis and properties of novel flame-retardant poly(amide-imide)s containing phosphine oxide moieties in main chain by microwave irradiation // *Journal of Applied Polymer Science*, **2006**, 101 (6), 4263-4269.
789. G. Ribera, L. A. Mercado, M. Galià, V. Cádiz, Flame retardant epoxy resins based on diglycidyl ether of isobutyl bis(hydroxypropyl)phosphine oxide // *Journal of Applied Polymer Science*, **2006**, 99 (4), 1367-1373.
790. F. R. Hartley, ed., *The Chemistry of Organophosphorus Compounds: Phosphine Oxides, Sulphides, Selenides and Tellurides*, Wiley, Chichester, **1992**.
791. R. Engel, J. I. Cohen, *Synthesis of Carbon-Phosphorus Bonds*, CRC Press, NY, 2 edn., 2004.
792. P. J. Murphy, *Organophosphorus Reagents: A Practical Approach in Chemistry*, Oxford University Press, NY, 2004.
793. H. Ke, X. Chen, Y. Feng, G. Zou, Highly efficient nickel/phosphine catalyzed cross-couplings of diarylboronic acids with aryl tosylates and sulfamates // *Science China Chemistry*, **2014**, 57 (8), 1126-1131.
794. T. Fukuyama, S. Nishitani, T. Inouye, K. Morimoto, I. Ryu, Effective Acceleration of Atom Transfer Carbonylation of Alkyl Iodides by Metal Complexes. Application to the Synthesis of the Hinokinin Precursor and Dihydrocapsaicin // *Organic Letters*, **2006**, 8 (7), 1383-1386.
795. S. Affandi, R. L. Green, B. T. Hsieh, M. S. Holt, J. H. Nelson, E. C. Alyea, Improved Syntheses of Tetraphenylphosphonium Bromide and 1-Phenyldibenzophosphole // *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, **1987**, 17 (3), 307-318.
796. S. Sasaki, K. Sasaki, M. Yoshifuji, Synthesis, Structure, and Properties of Tris(2,6-diisopropyl-4-methoxyphenyl)phosphine // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **2008**, 183 (2-3), 410-414.
797. M. M. Rauhut, H. A. Currier, A. M. Semsel, V. P. Wystrach, The Free Radical Addition of Phosphines to Unsaturated Compounds // *Journal of Organic Chemistry*, **1961**, 26 (12), 5138-5145.
798. B. A. Trofimov, N. K. Gusarova, S. N. Arbuzova, S. F. Malysheva, R. d. Besten, L. Brandsma, Base-Catalyzed Addition of Phosphine to Aryl- and Hetarylethynes. An Efficient Method for the Preparation of 2-Substituted Trivinylphosphines // *Synthesis*, **1995**, 1995 (04), 387-388.
799. 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, Superbase-assisted addition of phosphine to 1-methoxy-4-

- vinylbenzene: toward a rare family of organic phosphines // *Synthetic Communications*, **2012**, 42 (11), 1685–1694.
800. Н. К. Гусарова, С. Ф. Малышева, С. Н. Арбузова, Л. Брандсма, Б. А. Трофимов, Стереоселективный синтез трис(*Z*-стирил)фосфина из фосфина и фенилацетилена в сверхосновной системе // *Журнал общей химии*, **1994**, 64 (12), 2062.
801. N. K. Gusarova, S. F. Malysheva, V. A. Kuimov, N. A. Belogorlova, V. L. Mikhailenko, B. A. Trofimov, Nucleophilic addition of phosphine to 1-(tert-butyl)-4-vinylbenzene: a short-cut to bulky secondary and tertiary phosphines and their chalcogenides // *Mendeleev Communications*, **2008**, 18 (5), 260–261.
802. P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, eds., *Phosphorus(III) Ligands in Homogeneous Catalysis: Design and Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, **2012**.
803. F. R. Hartley, ed., *The Chemistry of Organophosphorus Compounds: Primary, Secondary and Tertiary Phosphines, Polyphosphines and Heterocyclic Organophosphorus (III) Compounds*, Wiley, Chichester, **1990**.
804. A. Artem'ev, S. Malysheva, N. Gusarova, N. Belogorlova, B. Trofimov, Facile Atom-Economic Synthesis of Ammonium Diselenophosphinates via Three-Component Reaction of Secondary Phosphines, Elemental Selenium, and Ammonia // *Synthesis*, **2010**, 2010 (11), 1777–1780.
805. B. Trofimov, A. Artem'ev, S. Malysheva, N. Gusarova, Rapid and Convenient One-Pot Method for the Preparation of Alkali Metal Phosphinodiselenoates // *Synthesis*, **2010**, 2010 (14), 2463–2467.
806. A. V. Artem'ev, N. K. Gusarova, S. F. Malysheva, V. I. Mamatyuk, Y. V. Gatilov, I. A. Ushakov, B. A. Trofimov, One-Pot Atom-Economic Synthesis of Thioselenophosphinates via a New Multicomponent Reaction of Secondary Phosphanes with Elemental Sulfur, Selenium, and Amines // *European Journal of Organic Chemistry*, **2010**, 2010 (32), 6157–6160.
807. A. V. Artem'ev, N. K. Gusarova, S. F. Malysheva, I. A. Ushakov, B. A. Trofimov, A novel simple synthesis of bis(diorganoselenophosphoryl)selenides (R₂PSe)₂Se from secondary phosphines and elemental selenium // *Tetrahedron Letters*, **2010**, 51 (16), 2141–2143.
808. J.-C. Hierso, A. Fihri, R. Amardeil, P. Meunier, H. Doucet, M. Santelli, Use of a bulky phosphine of weak σ -donicity with palladium as a versatile and highly-active catalytic system: allylation and arylation coupling reactions at 10–1–10–4 mol% catalyst loadings of ferrocenyl bis(difurylphosphine)/Pd // *Tetrahedron*, **2005**, 61 (41), 9759–9766.
809. M. Moreno-Mañas, R. Pleixats, A. Serra-Muns, Suzuki Cross-Couplings on Aryl (Heteroaryl) Bromides and Chlorides with Bulky Aliphatic Phosphines/Pd(0)-Triolefinic Macrocyclic Catalyst // *Synlett*, **2006**, 2006 (18), 3001–3004.

810. Y.-H. Gan, J.-C. Lee, F.-E. Hong, Preparation of a palladium dimer with a cobalt-containing bulky phosphine ligand. Its application in palladium catalyzed Suzuki reactions // *Polyhedron*, **2006**, 25 (18), 3555-3561.
811. J.-C. Lee, M.-G. Wang, F.-E. Hong, Palladium-Catalysed Amination Reactions Using Cobalt-Containing Bulky Phosphane Ligands // *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2005**, 2005 (24), 5011-5017.
812. L. L. Hill, L. R. Moore, R. Huang, R. Craciun, A. J. Vincent, D. A. Dixon, J. Chou, C. J. Woltermann, K. H. Shaughnessy, Bulky Alkylphosphines with Neopentyl Substituents as Ligands in the Amination of Aryl Bromides and Chlorides // *The Journal of Organic Chemistry*, **2006**, 71 (14), 5117-5125.
813. T. Schareina, A. Zapf, W. Mägerlein, N. Müller, M. Beller, A new palladium catalyst system for the cyanation of aryl chlorides with $K_4[Fe(CN)_6]$ // *Tetrahedron Letters*, **2007**, 48 (7), 1087-1090.
814. Y. Yamanoi, Palladium-Catalyzed Silylations of Hydrosilanes with Aryl Halides Using Bulky Alkyl Phosphine // *The Journal of Organic Chemistry*, **2005**, 70 (23), 9607-9609.
815. Y. Yamanoi, T. Taira, J.-i. Sato, I. Nakamura, H. Nishihara, Efficient Preparation of Monohydrosilanes Using Palladium-Catalyzed Si-C Bond Formation // *Organic Letters*, **2007**, 9 (22), 4543-4546.
816. D. I. McIsaac, S. J. Geier, C. M. Vogels, A. Decken, S. A. Westcott, Novel rhodium complexes containing a bulky iminophosphine ligand and their use as catalysts for the hydroboration of vinylarenes // *Inorganica Chimica Acta*, **2006**, 359 (9), 2771-2779.
817. H. R. Chobanian, P. Liu, M. D. Chioda, Y. Guo, L. S. Lin, A facile, microwave-assisted, palladium-catalyzed arylation of acetone // *Tetrahedron Letters*, **2007**, 48 (7), 1213-1216.
818. A. Ochida, H. Ito, M. Sawamura, Using Triethynylphosphine Ligands Bearing Bulky End Caps To Create a Holey Catalytic Environment: Application to Gold(I)-Catalyzed Alkyne Cyclizations // *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, 128 (51), 16486-16487.
819. S. Ogoshi, M. Ueta, M.-a. Oka, H. Kurosawa, Dimerization of terminal alkynes catalyzed by a nickel complex having a bulky phosphine ligand // *Chemical Communications*, **2004** (23), 2732-2733.
820. K. Blann, A. Bollmann, J. T. Dixon, F. M. Hess, E. Killian, H. Maumela, D. H. Morgan, A. Neveling, S. Otto, M. J. Overett, Highly selective chromium-based ethylene trimerisation catalysts with bulky diphosphinoamine ligands // *Chemical Communications*, **2005** (5), 620-621.

821. W. Liu, J. M. Malinoski, M. Brookhart, Ethylene Polymerization and Ethylene/Methyl 10-Undecenoate Copolymerization Using Nickel(II) and Palladium(II) Complexes Derived from a Bulky P,O Chelating Ligand // *Organometallics*, **2002**, 21 (14), 2836-2838.
822. M. Jiménez-Tenorio, M. C. Puerta, I. Salcedo, P. Valerga, S. I. Costa, L. C. Silva, P. T. Gomes, Cationic Nickel Complexes Containing Bulky Phosphine Ligands: Catalyst Precursors for Styrene Polymerization // *Organometallics*, **2004**, 23 (13), 3139-3146.
823. F. Alonso, I. P. Beletskaya, M. Yus, Transition-Metal-Catalyzed Addition of Heteroatom-Hydrogen Bonds to Alkynes // *Chemical Reviews*, **2004**, 104 (6), 3079-3160.
824. D. Semenzin, G. Etemad-Moghadam, D. Albouy, O. Diallo, M. Koenig, Dual Radical/Polar Pudovik Reaction: Application Field of New Activation Methods // *The Journal of Organic Chemistry*, **1997**, 62 (8), 2414-2422.
825. T. Bunlaksananusorn, P. Knochel, t-BuOK-catalyzed addition phosphines to functionalized alkenes: a convenient synthesis of polyfunctional phosphine derivatives // *Tetrahedron Letters*, **2002**, 43 (33), 5817-5819.
826. C. N. R. Rao, A. Müller, A. K. Cheetham, eds., *The Chemistry of Nanomaterials*, Wiley-VCH, **2004**.
827. A. Sashchiuk, L. Amirav, M. Bashouti, M. Krueger, U. Sivan, E. Lifshitz, PbSe Nanocrystal Assemblies: Synthesis and Structural, Optical, and Electrical Characterization // *Nano Letters*, **2004**, 4 (1), 159-165.
828. J. E. Halpert, V. J. Porter, J. P. Zimmer, M. G. Bawendi, Synthesis of CdSe/CdTe Nanobarells // *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, 128 (39), 12590-12591.
829. A. H. Latham, M. J. Wilson, P. Schiffer, M. E. Williams, TEM-Induced Structural Evolution in Amorphous Fe Oxide Nanoparticles // *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, 128 (39), 12632-12633.
830. K. W. Kottsieper, PhD Dissertation, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, **2004**.
831. Н. К. Гусарова, С. И. Верхотурова, С. Н. Арбузова, Т. И. Казанцева, Б. А. Трофимов, Нуклеофильное присоединение фосфина к 1-винилимидазолу // *Журнал общей химии*, **2011**, 81 (12), 2069-2071.
832. N. Gusarova, N. Ivanova, P. Volkov, L. Larina, Chemoselective Synthesis of New Functionalized Tri(pyridinium)Triflates and Tosylates bearing Chalcogenophosphoryl Moieties // *Synthesis*, **2008**, 2008 (21), 3525-3529.
833. Л. Н. Сидоров, М. А. Юровская, А. Я. Борщевский, И. В. Трушков, И. Н. Иоффе, *Фуллерены*, Экзамен. Уч. пособие, М, 2005.

834. П. А. Трошин, О. А. Трошина, Р. Н. Любовская, В. Ф. Разумов, *Функциональные производные фуллеренов: методы синтеза и перспективы использования в органической электронике и биомедицине*, Изд-во Ивановского гос. ун-та, Иваново, 2 изд., 2010.
835. M. D. Tzirakis, M. Orfanopoulos, Radical Reactions of Fullerenes: From Synthetic Organic Chemistry to Materials Science and Biology // *Chemical Reviews*, **2013**, 113 (7), 5262–5321.
836. H. Ma, X.-J. Liang, Fullerenes as unique nanopharmaceuticals for disease treatment // *Science China Chemistry*, **2010**, 53 (11), 2233–2240.
837. F. Cataldo, T. Da Ros, eds., *Medicinal Chemistry and Pharmacological Potential of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Springer, **2008**.
838. L. J. Wilson, Medical Applications of Fullerenes and Metallofullerenes // *The Electrochemical Society INTERFACE*, **1999**, 8 (4), 24–28.
839. F. Cheng, X. Yang, C. Fan, H. Zhu, Organophosphorus chemistry of fullerene: synthesis and biological effects of organophosphorus compounds of C₆₀ // *Tetrahedron*, **2001**, 57 (34), 7331–7335.
840. K. Gonzalez, L. J. Wilsona, W. Wu, G. H. Nancollas, Synthesis and In vitro characterization of a tissue-Selective fullerene: vectoring C₆₀(OH)₁₆AMP to mineralized bone // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **2002**, 10 (6), 1991–1997.
841. A. L. Mirakyan, L. J. Wilson, Functionalization of C₆₀ with diphosphonate groups: a route to bone-vectored fullerenes // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, **2002** (6), 1173–1176.
842. G. Song, L. Yao, C. Huang, X. Xie, X. Tan, X. Yang, Inhibition of DNA restrictive endonucleases by aqueous nanoparticle suspension of methanophosphonate fullerene derivatives and its mechanisms // *Science in China Series B: Chemistry*, **2009**, 52 (5), 626–631.
843. F. Cheng, X. Yang, H. Zhu, Y. Song, Synthesis and optical properties of tetraethyl methano[60]fullerenediphosphonate // *Tetrahedron Letters*, **2000**, 41 (20), 3947–3950.
844. P. A. Troshin, I. P. Romanov, D. K. Susarov, G. G. Yusupov, A. T. Gubaidullin, A. F. Saifin, V. V. Zverev, R. N. Lyubovskaya, V. F. Razumov, O. G. Sinyashin, The first phosphorus-containing fullerene derivative applied as an electron acceptor material in organic solar cells // *Mendeleev Communications*, **2010**, 20 (3), 137–139.
845. *Japan Pat.*, JP 2010037277, **2010**, K. Kimoto, *Manufacture of fullerenes bearing sulfonic acid or phosphonic acid groups*.
846. A. A. Yurkova, E. A. Khakina, S. I. Troyanov, A. Chernyak, L. Shmygleva, A. S. Peregudov, V. M. Martynenko, Y. A. Dobrovolskiy, P. A. Troshin, Arbuzov chemistry with chlorofullerene

- C60Cl6: a powerful method for selective synthesis of highly functionalized [60]fullerene derivatives // *Chemical Communications*, **2012**, 48 (71), 8916–8918.
847. В. А. Куимов, Е. А. Матвеева, С. Ф. Малышева, Д. О. Самульцев, Н. К. Гусарова, С. С. Хуцишвили, Т. И. Вакульская, Б. А. Трофимов, Прямое фосфорилирование уллерена C60 фосфином // *Доклады АН*, **2016**, 471 (2), 170–173.
848. I. P. Romanova, V. F. Mironov, G. G. Yusupova, O. A. Larionova, V. I. Morozov, O. G. Sinyashin, The formation of ion-radical salts in the reaction of fullerene C-60 with phosphorus (III) amides // *Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements*, **2008**, 183 (2-3), 685–686.
849. I. P. Romanova, V. F. Mironov, O. A. Larionova, V. I. Morozov, V. V. Zverev, O. G. Sinyashin, Formation of the fullerene radical anion in the reaction of C-60 with phosphorous triamides // *Russian Chemical Bulletin*, **2008**, 57 (1), 209–211.
850. *Catalytic Aspects of Metal Phosphine Complexes : Biennial Inorganic Chemistry Symposium : Papers.*
851. E. R. Bornancini, R. A. Alonso, R. A. Rossi, One Pot Synthesis from the Elements of Symmetrical and Unsymmetrical Triaryl-Phospines, Triaryl-Arsines and Triaryl-Stibine by the S_{rn}1 Mechanism // *Journal of Organometallic Chemistry*, **1984**, 270 (2), 177–183, (*J Organomet Chem*).
852. M. Hashiguchi, K. Nagata, K. Tanaka, Y. Matsuo, Facile Purification of C60O-Containing 60 Fullerene Using Trialkylphosphines at Room Temperature // *Organic Process Research & Development*, **2012**, 16 (4), 643–646.
853. S. H. Lim, J. Yi, C. S. Ra, K. Nahm, D. W. Cho, G. Y. Lee, J. Kim, U. C. Yoon, P. S. Mariano, SET-promoted photoaddition reactions of N-alpha-trimethylsilylmethyl-N, N-dibenzylamines with fullerene C-60. Electronic factors that govern photoaddition efficiencies // *Tetrahedron Letters*, **2015**, 56 (23), 3014–3018.
854. S. H. Lim, J. Yi, G. M. Moon, C. S. Ra, K. Nahm, D. W. Cho, K. Kim, T. G. Hyung, U. C. Yoon, G. Y. Lee, S. Kim, J. Kim, P. S. Mariano, Method for the Synthesis of Amine-Functionalized Fullerenes Involving SET-Promoted Photoaddition Reactions of alpha-Silylamines // *Journal of Organic Chemistry*, **2014**, 79 (15), 6946–6958.
855. T. Akasaka, Y. Maeda, T. Wakahara, M. Okamura, M. Fujitsuka, O. Ito, K. Kobayashi, S. Nagase, M. Kako, Y. Nakadaira, E. Horn, Novel metal-free bis-silylation: C-60-sensitized reaction of disilirane with benzonitrile // *Organic Letters*, **1999**, 1 (10), 1509–1512.
856. T. Akasaka, T. Suzuki, Y. Maeda, M. Ara, T. Wakahara, K. Kobayashi, S. Nagase, M. Kako, Y. Nakadaira, M. Fujitsuka, O. Ito, Photochemical bis-silylation of C-60 with disilane // *Journal of Organic Chemistry*, **1999**, 64 (2), 566–569.

857. Y. Miyake, Y. Ashida, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, Visible-Light-Mediated Addition of α -Aminoalkyl Radicals to 60 Fullerene by Using Photoredox Catalysts // *Chemistry-a European Journal*, **2014**, *20* (20), 6120-6125.
858. G. E. Lawson, A. Kitaygorodskiy, B. Ma, C. E. Bunker, Y. P. Sun, Photoinduced intermolecular and intramolecular electron-transfer reactions of 60 fullerene and a tertiary amine – formation of the cycloadduct N-ethyl-trans-2',5'-dimethylpyrrolodino 3',4'/1,260 fullerene // *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, **1995** (21), 2225-2226.
859. Y. Nakamura, M. Suzuki, K. O. Kawa, T. Konno, J. Nishimura, Photoreactions between 60 fullerene and various aromatic tertiary amines // *Journal of Organic Chemistry*, **2005**, *70* (21), 8472-8477.
860. K. F. Liou, C. H. Cheng, Photoinduced reactions of tertiary amines with 60 fullerene; Addition of an α -C-H bond of amines to 60 fullerene // *Chemical Communications*, **1996** (12), 1423-1424.
861. K. V. Katti, N. Pillarsetty, K. Raghuraman, New vistas in chemistry and applications of primary phosphines in *New Aspects in Phosphorus Chemistry III*, ed. J.-P. Majoral, Springer, Berlin, 2003, vol. 229, pp. 121-141.
862. R. M. Hiney, A. Ficks, H. Müller-Bunz, D. G. Gilheany, L. J. Higham, Air-stable chiral primary phosphines part (i) synthesis, stability and applications in *Organometallic Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, 2011, vol. 37, pp. 27-45.
863. B. Stewart, A. Harriman, L. J. Higham, Predicting the Air Stability of Phosphines // *Organometallics*, **2011**, *30* (20), 5338-5343.
864. M. Brynda, Towards "user-friendly" heavier primary pnictanes. Recent developments in the chemistry of primary phosphines, arsines and stibines // *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249* (19-20), 2013-2034.
865. J. T. Fleming, L. J. Higham, Primary phosphine chemistry // *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, *297*, 127-145.
866. L. J. Higham, The Primary Phosphine Renaissance in *Phosphorus compounds. Advanced Tools in Catalysis and Material Sciences*, eds. M. Peruzzini and L. Gonsalvi, Springer, 2011, vol. 37, pp. 1-19.
867. В. В. Кормачев, М. С. Федосеев, *Препаративная химия фосфора*, институт тех. химии УрО РАН, Пермь, 1992.
868. E. Ullah, J. McNulty, V. Larichev, A. J. Robertson, P-Phenyl-2,2,6,6-tetramethylphosphorinan-4-ol: An Air-Stable P,O-Type Ligand for Palladium-Mediated Cross-Coupling Reactions // *European Journal of Organic Chemistry*, **2010**, *2010* (35), 6824-6830.

869. D. G. Yakhvarov, Y. S. Ganushevich, O. G. Sinyashin, Direct formation of P–C and P–H bonds by reactions of organozinc reagents with white phosphorus // *Mendeleev Communications*, **2007**, 17 (4), 197–198.
870. А. П. Хардин, О. И. Тужиков, В. Ю. Ломакин, Реакция 1-адамантилфосфина с серой и селеном // *Журнал общей химии*, **1983**, 53 (6), 1429–1430.
871. S. A. Buckler, M. Epstein, Primary phosphine oxides // *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82 (8), 2076–2077.
872. F. Mathey, D. Thavard, Reduction—complexation des thiophosphinates par le nickelocene // *Journal of Organometallic Chemistry*, **1976**, 117 (4), 377–384.
873. A. Chaudhry, M. J. P. Harger, P. Shuff, A. Thompson, Intramolecular nucleophilic substitution by phosphinate and thiophosphinate anions: relative rates of formation of five- and six-membered rings // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1995** (1), 83–84.
874. A. Chaudhry, M. J. P. Harger, P. Shuff, A. Thompson, Intramolecular nucleophilic displacement of halogen by phosphinate and thiophosphinate anions: relative rates of formation of five- and six-membered rings1 // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, **1999** (10), 1347–1352.
875. T. A. Mastryukova, I. L. Odinets, N. M. Vinogradova, K. A. Lyssenko, P. V. Petrovskii, Synthesis and Stereochemistry of Mono and Bicyclic 1,2-Thiaphosphacyclanes // *Polish Journal of Chemistry*, **2001**, 75 (8), 1103–1119.
876. I. L. Odinets, N. M. Vinogradova, K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, P. V. Petrovskii, T. A. Mastryukova, Intramolecular cyclization of ?-haloalkylsubstituted thiophosphorylacetonitriles: Synthesis and stereochemistry of 3-cyano-2-oxo-1,2-thiaphosphacyclanes // *Heteroatom Chemistry*, **2002**, 13 (1), 1–21.
877. И. Л. Одинец, Н. М. Виноградова, Т. А. Матрюкова, Синтез, некоторые свойства и структурные особенности 1,2-тиафосфацикланов // *Успехи химии*, **2003**, 72 (9), 884–901, (*Russian Chemical Reviews*, **2003**, 72:9, 787–802).
878. I. L. Odinets, N. M. Vinogradova, E. V. Matveeva, D. D. Golovanov, K. A. Lyssenko, G. Keglevich, L. Kollár, G.-V. Roëschenhaler, T. A. Mastryukova, Novel functionalised P-ligands: advances and application // *Journal of Organometallic Chemistry*, **2005**, 690 (10), 2559–2570.
879. Patent US 4042523, **1977**, S. J. Brois, *Olefin-thionophosphine sulfide reaction products, their derivatives, and use as oil and fuel additives*.

880. Patent US 4231970, 1980, E. H. Uhing, *Reaction products of unsaturated hydrocarbons with phosphorus compounds*.
881. Patent US 4908045, 1980, D. H. Farrar, *Engine cleaning additives for diesel fuel*.
882. К. М. Хапсон, ed., *Последние достижения в области жидкофазной экстракции*, Химия, М, 1974.
883. F. o. Mathey, M.-B. Comarmond, D. Moras, Reaction of $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ with a dithiophosphinate. X-ray crystal structures of two complexes formed by selective cleavage of the thiophosphoryl bond // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1979 (9), 417-418.
884. S. D. Toto, M. M. Olmstead, B. W. Arbuckle, P. K. Bharadwaj, W. K. Musker, Synthesis, characterization, and reactivity of platinum(II) complexes of a mesocyclic ligand, 5-phenyl-1-thia-5-phosphacyclooctane // *Inorganic Chemistry*, 1990, 29 (4), 691-699.
885. R. J. Smith, A. K. Powell, N. Barnard, J. R. Dilworth, P. J. Blower, Copper and nickel complexes of the new phosphadithiamacrocycle 1-phenyl-1-phospha-4,7-dithiacyclononane // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1993 (1), 54-56.
886. A. Zschunke, H. Meyer, K. Issleib, ^{31}P -NMR-Daten heterocyclischer phosphine. Diastereomerenzuordnung an 1,3-Oxa-, 1,3-Aza- und 1,3-thiaphospholanen // *Organic Magnetic Resonance*, 1975, 7 (10), 470-474.
887. H.-J. Kleiner, (3-Anilinopropyl)methylphosphinsäure-Derivate // *Liebigs Annalen der Chemie*, 1980, 1980 (2), 324-332.
888. S. Kobayashi, M. Suzuki, T. Saegusa, Ring-opening polymerization and deoxothiolphostones: synthesis of poly(phosphine sulfides) // *Macromolecules*, 1986, 19 (2), 462-466.
889. S. Kobayashi, Washington, D.C., 1985.
890. "Product subclass 3: one sulfur, selenium, or tellurium atom and one nitrogen or phosphorus atom", in *Science of Synthesis*, (H. Ulrich), Thieme, 2004.
891. М. Г. Воронков, Н. М. Кудяков, В. Ю. Витковский, А. И. Албанов, Б. А. Трофимов, 4-фенил-1,4-тиафосфоринан и его селенид // *Известия АН СССР. Серия химическая*, 1986 (11), 2523-2526.
892. S. Samaan, Synthese, Konfiguration Und Konformation Isomerer 1,4-Heterophosphorinane // *Phosphorous and Sulfur and the Related Elements*, 1979, 7 (1), 89-94.
893. S. Samaan, 1,4-Thia- und 1,4-aza-phosphorinane BZW. -Arsenane // *Tetrahedron Letters*, 1974, 15 (45), 3927-3930.
894. S. Samaan, F. Rolla, Cyclische Phosphonium- Und Arsonium-Salze Als Phasentransfer-Katalysatoren Bei Der Finkelstein- Und Kolbe-Reaktion // *Phosphorous and Sulfur and the Related Elements*, 1978, 4 (2), 145-148.

895. S. Samaan, Herstellung und ^{13}C -NMR-Spektroskopie isomerer 1,4-Heterophosphorinanium-Salze // *Chemische Berichte*, **1978**, 111 (2), 579–595.
896. С. В. Фридланд, И. А. Шкурай, Л. И. Лаптева, О взаимодействии пятихлористого фосфора с дивинилсульфидом // *ЖОХ*, **1982**, 52 (4), 850–853.
897. Y. A. Vereshchagina, A. A. Gazizova, D. V. Chachkov, E. A. Ishmaeva, M. G. Voronkov, Conformational Analysis of 1,4-Heterophosphinanes // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **2008**, 183 (2–3), 452–455.
898. Y. A. Vereshchagina, D. V. Chachkov, E. A. Ishmaeva, A. A. Gazizova, G. R. Fattakhova, Theoretical Conformational Analysis of Cyclic Organophosphorus and Organosilicon Compounds // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **2011**, 186 (4), 830–837.
899. Я. А. Верещагина, Э. А. Ишмаева, А. А. Газизова, Д. В. Чачков, М. Г. Воронков, Конформационный анализ 1,4-гетерофосфинанов // *Журнал общей химии*, **2007**, 77 (1), 41–44.
900. Y. Nagao, H. Sakurai, Synthesis and stereochemistry of 1,4-thiaphosphorinane 1,1-dioxides // *Chemistry Letters*, **1976**, 5 (4), 379–380.
901. O. D. Lucchi, D. Fabbri, Divinyl sulfone, *Journal*, **2001**.
902. Patent US 20180360856, **2018**, I. Holmes, A. Naylor, D. Alber, J. R. Powell, M. R. Major, G. Negoita-Giras, D. R. Allen, L. J. Guetzoyan, N. P. King, *Preparation and antibacterial activity of gold complexes with phosphine and thiolate compounds*.
903. Д. К. Кияшев, Д. Т. Мусабеков, Б. Д. Абиюров, Радиомодифицирующая эффективность производных цис-2,6-дифенилтетрагидротиопиран-4-она // *Химико-фармацевтический журнал*, **1985**, 19 (11), 1361–1364.
904. В. Г. Костин, Е. С. Караулов, М. Н. Тиличенко, Реакция 2,2'-дициклогексанонсульфида с фосфином // *Журнал общей химии*, **1980**, 50 (10), 2384–2385.
905. В. И. Высоцкий, и др., // *Журнал общей химии*, **1979**, 49, 2779–2780.
906. SU 979358, **1982**, В. Г. Костин, Е. С. Караулов, М. Н. Тиличенко, *Способ получения 1,4-тиафосфоринанов*.
907. D. L. Dodds, M. D. K. Boele, G. P. F. van Strijdonck, J. G. de Vries, P. W. N. M. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, Design, Testing and Kinetic Analysis of Bulky Monodentate Phosphorus Ligands in the Mizoroki–Heck Reaction // *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2012**, 2012 (10), 1660–1671.
908. L. A. van der Veen, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, New Phosphacyclic Diphosphines for Rhodium-Catalyzed Hydroformylation // *Organometallics*, **1999**, 18 (23), 4765–4777.

909. C. J. Chapman, C. G. Frost, M. F. Mahon, Structure and reactivity of new phosphine ligands containing the hemi-labile sulfone moiety // *Dalton Transactions*, **2006** (18), 2251.
910. L. D. Freedman, G. O. Doak, The Phenoxaphosphinic Acid and Phenothiaphosphinic Acid Ring Systems1 // *The Journal of Organic Chemistry*, **1964**, 29 (7), 1983–1985.
911. I. Granoth, A. Kalir, Z. Pelah, E. D. Bergmann, Phenothiaphosphines // *Tetrahedron*, **1969**, 25 (17), 3919–3924.
912. J. Lee, N. Aizawa, T. Yasuda, Molecular engineering of phosphacycle-based thermally activated delayed fluorescence materials for deep-blue OLEDs // *Journal of Materials Chemistry C*, **2018**, 6 (14), 3578–3583.
913. L. Brandsma, J. A. van Doorn, R.-J. de Lang, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov, Cleavage of P-P Bonds in Phosphorus. An Efficient Method for the Preparation of Primary Alkylphosphines // *Mendeleev Communications*, **1995**, 5 (1), 14–15.
914. Н. К. Гусарова, С. Н. Арбузова, С. Ф. Малышева, М. Я. Хилько, А. А. Татарина, В. Г. Горохов, Б. А. Трофимов, Синтез первичных фосфинов из фосфина и арилэтиленов // *Известия АН СССР. Серия химическая*, **1995** (8), 1597.
915. Н. К. Гусарова, С. Ф. Малышева, В. А. Куимов, Н. А. Белогорлова, А. В. Ващенко, Б. А. Трофимов, Циклоприсоединение первичных фосфинов к дивинилсульфиду // *Журнал органической химии*, **2013**, 49 (1), 22–26.
916. H. A. Mayer, W. C. Kaska, Stereochemical Control of Transition Metal Complexes by Polyphosphine Ligands // *Chemical Reviews*, **1994**, 94 (5), 1239–1272.
917. J.-C. Hierro, R. Amardeil, E. Bentabet, R. Broussier, B. Gautheron, P. Meunier, P. Kalck, Structural diversity in coordination chemistry of tridentate and tetradentate polyphosphines of Group 6 to 10 transition metal complexes // *Coordination Chemistry Reviews*, **2003**, 236 (1–2), 143–206.
918. R. Gilbert-Wilson, L. D. Field, M. M. Bhadbhade, New Superhindered Polydentate Polyphosphine Ligands $P(CH_2CH_2PtBu_2)_3$, $PhP(CH_2CH_2PtBu_2)_2$, $P(CH_2CH_2CH_2PtBu_2)_3$, and their Ruthenium(II) Chloride Complexes // *Inorganic Chemistry*, **2012**, 51 (5), 3239–3246.
919. N. Vampos, L. D. Field, B. A. Messerle, R. J. Smernik, Synthesis of new tetradentate oligophosphine ligands // *Inorganic Chemistry*, **1993**, 32 (19), 4084–4088.
920. L. D. Field, B. A. Messerle, R. J. Smernik, T. W. Hambley, P. Turner, Iron Complexes Containing the Tripodal Tetraphosphine Ligand $P(CH_2CH_2PMe_2)_3$ // *Inorganic Chemistry*, **1997**, 36 (13), 2884–2892.

921. L. D. Field, B. A. Messerle, R. J. Smernik, Synthesis and Properties of Iron(II) Hydride Complexes Containing the Tripodal Tetraphosphine Ligand $P(CH_2CH_2PMe_2)_3$ // *Inorganic Chemistry*, **1997**, 36 (26), 5984-5990.
922. M. G. Basallote, J. Durán, M. J. Fernández-Trujillo, M. A. Máñez, J. Rodríguez de la Torre, Kinetics of formation of dihydrogen complexes: protonation of $cis-[FeH_2\{P(CH_2CH_2PPh_2)_3\}]$ with acids in tetrahydrofuran† // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **1998** (5), 745-750.
923. L. D. Field, E. T. Lawrenz, W. J. Shaw, P. Turner, Insertion of CO_2 , CS_2 , and COS into Iron(II)-Hydride Bonds // *Inorganic Chemistry*, **2000**, 39 (25), 5632-5638.
924. L. D. Field, W. J. Shaw, P. Turner, Addition of Nitrogen-Containing Heteroallenes to Iron(II)-Hydrides // *Organometallics*, **2001**, 20 (16), 3491-3499.
925. A. Boddien, D. Mellmann, F. Gartner, R. Jackstell, H. Junge, P. J. Dyson, G. Laurenczy, R. Ludwig, M. Beller, Efficient Dehydrogenation of Formic Acid Using an Iron Catalyst // *Science*, **2011**, 333 (6050), 1733-1736.
926. E. Pérez-Carreño, P. Paoli, A. Ienco, C. Mealli, Roles of π -Alkyne, Hydride-Alkynyl, and Vinylidene Metal Species in the Conversion of Alkynes into Vinylidene: New Theoretical Insights // *European Journal of Inorganic Chemistry*, **1999**, 1999 (8), 1315-1324.
927. A. Miedaner, C. J. Curtis, S. A. Wander, P. A. Goodson, D. L. DuBois, Dicationic Nickel(II) Carbonyl Complexes Containing Tetradentate Ligands // *Organometallics*, **1996**, 15 (24), 5185-5190.
928. D.-N. Horng, C.-H. Ueng, Mixed Group 6 metal carbonyl complexes containing polydentate phosphine ligands // *Inorganica Chimica Acta*, **1995**, 232 (1-2), 175-181.
929. C. Bianchini, J. A. Casares, R. Osman, D. I. Pattison, M. Peruzzini, R. N. Perutz, F. Zanobini, C-H Bond Cleavage in Thiophenes by $[P(CH_2CH_2PPh_2)_3Ru]$. UV Flash Kinetic Spectroscopy Discloses the Ruthenium-Thiophene Adduct Which Precedes C-H Insertion // *Organometallics*, **1997**, 16 (21), 4611-4619.
930. R. Osman, D. I. Pattison, R. N. Perutz, C. Bianchini, J. A. Casares, M. Peruzzini, Photochemistry of $M(PP_3)H_2$ ($M = Ru, Os$; $PP_3 = P(CH_2CH_2PPh_2)_3$): Preparative, NMR, and Time-Resolved Studies // *Journal of the American Chemical Society*, **1997**, 119 (36), 8459-8473.
931. C. Bianchini, M. Peuzzini, A. Ceccanti, F. Laschi, P. Zanello, Anodically-induced metal deprotonation of the hydrido complexes $[\{PCH_2CH_2PPh_2\}_3M(H)Cl]$ ($M = Fe, Ru, Os$): the first step to the electrogeneration of $Fe(I), Ru(I)$ and $Os(I)$ five-coordinate complexes // *Inorganica Chimica Acta*, **1997**, 259 (1-2), 61-70.

932. G. Laurenczy, Hydrogen Storage and Delivery: The Carbon Dioxide – Formic Acid Couple // *CHIMIA International Journal for Chemistry*, **2011**, 65 (9), 663–666.
933. S.-i. Aizawa, T. Kobayashi, Rapid Equilibrium between Trigonal-bipyramidal and Square-pyramidal Geometries of 1-Popanethiolato Platinum(II) Complex with Tris[2-(diphenylphosphino)ethyl]phosphine // *Chemistry Letters*, **2004**, 33 (4), 384–385.
934. S.-i. Aizawa, T. Kobayashi, T. Kawamoto, Mechanistic studies on monodentate–ligand substitution of five-coordinate trigonal-bipyramidal platinum (II) complexes with tris[2-(diphenylphosphino)ethyl]phosphine // *Inorganica Chimica Acta*, **2005**, 358 (7), 2319–2326.
935. D. Fernández, M. I. García-Seijo, T. Kégl, G. Petőcz, L. Kollár, M. E. García-Fernández, Preparation and Structural Characterization of Ionic Five-Coordinate Palladium(II) and Platinum(II) Complexes of the Ligand Tris[2-(diphenylphosphino)ethyl]phosphine. Insertion of SnCl₂ into M–Cl Bonds (M = Pd, Pt) and Hydroformylation Activity of the Pt–SnCl₃ Systems // *Inorganic Chemistry*, **2002**, 41 (17), 4435–4443.
936. S.-i. Aizawa, T. Iida, S. Funahashi, Mechanistic Studies on Halo-Ligand Substitution of Five-coordinate Trigonal-Bipyramidal Palladium(II) Complexes of Tris(2-(diphenylphosphino)ethyl)phosphine with Trimethyl Phosphite in Chloroform at Various Temperatures and Pressures // *Inorganic Chemistry*, **1996**, 35 (18), 5163–5167.
937. S.-i. Aizawa, T. Sano, Y. Fujita, High selectivity for l-cysteine residue at axial solvated site of trigonal-bipyramidal palladium(II) complex with tripodal tetradentate phosphine // *Journal of Organometallic Chemistry*, **2008**, 693 (24), 3638–3642.
938. A. Fernández, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Vila, Cyclometallation of phenylhydrazones: Synthesis, reactivity, crystal structure analysis and novel trinuclear palladium(II) cyclometallated compounds with [C,N,N'] terdentate ligands // *Journal of Organometallic Chemistry*, **2005**, 690 (16), 3669–3679.
939. F. Cecconi, C. A. Ghilardi, A. Ienco, S. Midollini, A. Orlandini, Methylmercury(II) and phenylmercury(II) chelated complexes with the ligand tris(2-diphenylphosphinoethyl)phosphine: synthesis, X-ray diffraction and NMR studies // *Journal of Organometallic Chemistry*, **1999**, 575 (1), 119–125.
940. W. Schuh, H. Kopacka, K. Wurst, P. Peringer, Chemistry at the Sterically Shielded Mercury Centre of the [(η⁴-pp₃)PtHg] Fragment // *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2001**, 2001 (9), 2399–2404.
941. D. Fernández, M. I. García-Seijo, P. Sevillano, A. Castiñeiras, M. E. García-Fernández, Influence of the phosphine arrangement on the reactivity of palladium(II) and platinum(II)

- polyphosphine complexes with copper(I) chloride // *Inorganica Chimica Acta*, **2005**, 358 (9), 2575–2584.
942. S.-i. Aizawa, K. Saito, T. Kawamoto, E. Matsumoto, Stereoselective Preparation, Structures, and Reactivities of Phosphine-Bridged Mixed-Metal Trinuclear and Pentanuclear Complexes with Tris[2-(diphenylphosphino)ethyl]phosphine // *Inorganic Chemistry*, **2006**, 45 (12), 4859–4866.
943. D. Fernández-Anca, M. I. s. García-Seijo, A. Castiñeiras, M. E. García-Fernández, Novel Chelate Ring-Opening Induced by Silver(I) of Five-Coordinate Palladium(II) and Platinum(II) Complexes Containing Tripodal Polyphosphines // *Inorganic Chemistry*, **2008**, 47 (13), 5685–5695.
944. H. Wachtler, W. Schuh, K.-H. Ongania, H. Kopacka, K. Wurst, P. Peringer, P(CH₂CH₂PPh₂)₃ Bridged Group 10 dimetal centres // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **2002** (12), 2532–2535.
945. A. Pascariu, S. Iliescu, A. Popa, G. Ilia, Polydentate phosphines // *Journal of Organometallic Chemistry*, **2009**, 694 (25), 3982–4000.
946. T. P. Rieckborn, E. Huber, E. Karakoc, M. H. Prosenc, Platinum Complex Catalyzed Decomposition of Formic Acid // *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2010**, 2010 (30), 4757–4761.
947. C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, F. Zanobini, Tripodal polyphosphine ligands control selectivity of organometallic reactions // *Coordination Chemistry Reviews*, **1992**, 120, 193–208.
948. G. Wienhöfer, F. A. Westerhaus, R. V. Jagadeesh, K. Junge, H. Junge, M. Beller, Selective iron-catalyzed transfer hydrogenation of terminal alkynes // *Chemical Communications*, **2012**, 48 (40), 4827–4829.
949. G. Wienhöfer, I. n. Sorribes, A. Boddien, F. Westerhaus, K. Junge, H. Junge, R. Llusar, M. Beller, General and Selective Iron-Catalyzed Transfer Hydrogenation of Nitroarenes without Base // *Journal of the American Chemical Society*, **2011**, 133 (32), 12875–12879.
950. EP 173163, **1986**, G. A. Elgavish, *Metal organophosphorous compounds for NMR analysis*.
951. J. R. Dilworth, D. V. Griffiths, J. M. Hughes, S. Morton, C. M. Archer, J. D. Kelly, Technetium complexes of capped tetradentate ligands Part II. The synthesis and electrochemistry of technetium(III) and (V) complexes of 2-diphenylphosphino-N,N-bis(2-diphenylphosphinoethyl)ethaneamine (NP3) and tris-2-diphenylphosphinoethylphosphine (PP3) // *Inorganica Chimica Acta*, **1992**, 195 (2), 145–149.

952. D. Fernández, M. I. García-Seijo, M. Bardají, A. Laguna, M. E. García-Fernández, Gold(i) and silver(i) complexes containing a tripodal tetrphosphine ligand: influence of the halogen and stoichiometry on the properties. The X-ray crystal structure of two gold(i) dimeric aggregates // *Dalton Transactions*, **2008** (19), 2633.
953. S.-i. Aizawa, T. Kawamoto, K. Saito, Stepwise selective oxidation of tris(2-(diphenylphosphino)ethyl)phosphine on thiolato palladium(II) complexes // *Inorganica Chimica Acta*, **2004**, 357 (7), 2191-2194.
954. S.-i. Aizawa, M. Tamai, M. Sakuma, A. Kubo, Readily Regenerative and Air-stable Palladium(0) Catalyst with Tris[2-(diphenylphosphino)ethyl]phosphine Tetrasulfide for C-C Coupling Reactions // *Chemistry Letters*, **2007**, 36 (1), 130-131.
955. WO 2007026490, **2007**, S. Aizawa, *Preparation of palladium complexes as catalysts in coupling reactions*.
956. S.-i. Aizawa, A. Majumder, Y. Yokoyama, M. Tamai, D. Maeda, A. Kitamura, Air-Stable, Recyclable, and Regenerative Phosphine Sulfide Palladium(0) Catalysts for C-C Coupling Reaction // *Organometallics*, **2009**, 28 (20), 6067-6072.
957. S.-i. Aizawa, T. Kawamoto, S. Nishigaki, A. Sasaki, Preparation and properties of sandwiched trinuclear palladium(II) complexes with tridentate phosphine and phosphine sulfide ligands // *Journal of Organometallic Chemistry*, **2011**, 696 (11-12), 2471-2476.
958. B. Deb, P. P. Sarmah, K. Saikia, A. L. Fuller, R. A. M. Randall, A. M. Z. Slawin, J. Derek Woollins, D. K. Dutta, Rhodium(I) carbonyl complexes of tetradentate chalcogen functionalized phosphines, $[P'(X)(CH_2CH_2P(X)Ph_2)_3]$ {X = O, S, Se}: Synthesis, reactivity and catalytic carbonylation reaction // *Journal of Organometallic Chemistry*, **2011**, 696 (20), 3279-3283.
959. Patent WO 2005104628, **2005**, Y. N. Goto, Mitsuharu; Hayashida, Tsuyoshi; Era, Masanao, *Organic compound containing phosphorus used in organic electroluminescent device and its preparation*.
960. Patent US 20070228356, **2007**, R. Makiura, T. Okuyama, T. Kawase, M. Noto, T. Hayashida, Y. Goto, *Organic-inorganic composite semiconductor material, liquid material, organic light emitting element, method of manufacturing organic light emitting element, light emitting device and electronic apparatus*.
961. R. B. King, P. N. Kapoor, Polytertiary phosphines and arsines. I. Synthesis of polytertiary phosphines and arsines by the base-catalyzed addition of phosphorus-hydrogen and arsenic-hydrogen bonds to vinylphosphines // *Journal of the American Chemical Society*, **1971**, 93 (17), 4158-4166.

962. R. B. King, J. C. Cloyd, Poly(tertiary phosphines and arsines). X. Synthesis of methylated poly(tertiary phosphines) // *Journal of the American Chemical Society*, **1975**, 97 (1), 53–60.
963. T. L. Schull, J. C. Fettinger, D. A. Knight, Synthesis and Characterization of Palladium(II) and Platinum(II) Complexes Containing Water-Soluble Hybrid Phosphine–Phosphonate Ligands // *Inorganic Chemistry*, **1996**, 35 (23), 6717–6723.
964. Н. К. Гусарова, С. Ф. Малышева, В. А. Куимов, Л. А. Опарина, О. В. Высоцкая, Н. А. Колыванов, Г. А. Якимова, Б. А. Трофимов, Атом-экономный синтез разветвленных функционализированных ди-, три- и тетрафосфинов // *Изв. Уфимского научного центра РАН*, **2012** (4), 22–27.
965. N. K. Gusarova, V. A. Kuimov, S. F. Malysheva, N. A. Belogorlova, A. I. Albanov, B. A. Trofimov, One-pot synthesis of ultra-branched mixed tetradentate tripodal phosphines and phosphine chalcogenides // *Tetrahedron*, **2012**, 68 (45), 9218–9225.
966. D. Leca, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, Recent advances in the use of phosphorus-centered radicals in organic chemistry // *Chemical Society Reviews*, **2005**, 34 (10), 858–865.
967. C. M. Jessop, A. F. Parsons, A. Routledge, D. J. Irvine, Radical Addition Reactions of Phosphorus Hydrides: Tuning the Reactivity of Phosphorus Hydrides, the Use of Microwaves and Horner–Wadsworth–Emmons–Type Reactions // *European Journal of Organic Chemistry*, **2006**, 2006 (6), 1547–1554.
968. A. Parsons, A. Wright, Synthesis of Bispyrrolidines by Radical Cyclisation of Diallyl amines Using Phosphorus Hydrides // *Synlett*, **2008**, 2008 (14), 2142–2146.
969. A. Parsons, M. Healy, J. Rawlinson, An Approach to Cannabinoids by Radical Cyclisation of 1,7-Dienes Using Diethyl Thiophosphite // *Synlett*, **2008**, 2008 (3), 329–332.
970. L. Coudray, J.–L. Montchamp, Recent Developments in the Addition of Phosphinylidene-Containing Compounds to Unactivated Unsaturated Hydrocarbons: Phosphorus–Carbon Bond Formation by Hydrophosphinylation and Related Processes // *European Journal of Organic Chemistry*, **2008**, 2008 (21), 3601–3613.
971. A. Parsons, D. Sharpe, P. Taylor, Radical Addition Reactions of Diphenylphosphine Sulfide // *Synlett*, **2005**, 2005 (19), 2981–2983.
972. B. Trofimov, N. Gusarova, N. Chernysheva, S. Yas’ko, T. Kazantseva, I. Ushakov, Radical Addition of Secondary Phosphine Sulfides and Selenides to Vinyl Selenides // *Synthesis*, **2008**, 2008 (17), 2743–2746.
973. H. Doucet, Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reactions of Alkylboronic Acid Derivatives or Alkyltrifluoroborates with Aryl, Alkenyl or Alkyl Halides and Triflates // *European Journal of Organic Chemistry*, **2008**, 2008 (12), 2013–2030.

974. A. Börner, ed., *Phosphorus Ligands in Asymmetric Catalysis: Synthesis and Applications*, Wiley-VCH, 2008.
975. Е. И. Клабуновский, Последние достижения в применении каталитического асимметрического синтеза в практической медицине и агрохимии // *Катализ в промышленности*, 2006 (4), 52–58.
976. Patent WO 2007139176, 2007, H. Kodama, K. Ohto, N. Oohara, K. Nakatsui, Y. Kaneda, *Preparation of phosphine transition metal complex as antitumor agent*.
977. Patent JP 2007308437, 2007, H. Kodama, K. Owatari, N. Ohara, K. Nakatsui, Y. Kaneda, *Preparation of phosphine transition metal complexes as anticancer drugs*.
978. M.-H. Ha-Thi, M. Penhoat, V. Michelet, I. Leray, Highly Selective and Sensitive Phosphane Sulfide Derivative for the Detection of Hg²⁺ in an Organoaqueous Medium // *Organic Letters*, 2007, 9 (6), 1133–1136.
979. R. J. Baker, P. G. Edwards, Transition metal complexes of triphosphorus macrocycles. A new class of homogeneous olefin polymerisation catalysts // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2002 (15), 2960–2965.
980. C. Bianchini, M. Frediani, F. Vizza, Synthesis of the first polymer-supported tripodal triphosphine ligand and its application in the heterogeneous hydrogenolysis of benzo[b]thiophene by rhodium catalysis // *Chemical Communications*, 2001 (5), 479–480.
981. M. Albrecht, S. Burk, P. Weis, C. Schalley, M. Kogej, The Wittig Reaction as a Key Step in the Preparation of Triangular Ligands for the Self-Assembly of Molecular M₄L₄ Tetrahedra // *Synthesis*, 2007, 2007 (23), 3736–3740.
982. H. Schill, A. de Meijere, D. S. Yufit, Modular Synthesis of a New Family of Tripodal Ligands, all-cis-1,2,3-Tris(diphenylphosphinomethyl)cyclopropane and Relatives† // *Organic Letters*, 2007, 9 (14), 2617–2620.
983. M. Alajarin, C. López-Leonardo, J. Berná, Modulating the propeller-like shape of a tripodal C(CH₂PPh₂)₃ fragment by the size of the substituent at the pivotal carbon atom in macrobicyclic tri-λ⁵-phosphazenes // *Tetrahedron*, 2007, 63 (21), 4450–4458.
984. M. Alajarin, J. Berná, C. López-Leonardo, J. W. Steed, Component exchange as a synthetically advantageous strategy for the preparation of bicyclic cage compounds // *Chemical Communications*, 2008 (20), 2337.
985. R. S. U. Mazzi, H. -J. Pietzsch, J. -U. Künstler, H. Spies, Technetium in Medicine in *Technetium-99m Pharmaceuticals*, ed. I. Zolle, Springer, Heidelberg, 2007, ch. 2, pp. 7–58.
986. I. C. Dormehl, Doctoral PhD, North-West University, 2006.
987. , Technetium-99m radiopharmaceuticals : status and trends, *Journal*, 2009, no.1.

988. C. M. Archer, J. R. Dilworth, D. V. Griffiths, J. M. Hughes, J. D. Kelly, S. Morton, in *Technetium in Chemistry and Nuclear Medicine*, eds. M. Nicolini, G. Bandoli and U. Mazzi, SGEditional, Padova, 1995, pp. 173-175.
989. D. V. Griffiths, H. J. Groombridge, P. M. Mahoney, S. P. Swetnam, G. Walton, D. C. York, Nucleophilic addition to dimethylvinylphosphine sulfide as a convenient route to polydentate ligands containing the 2-dimethylphosphinoethyl unit // *Tetrahedron*, **2005**, 61 (19), 4595-4600.
990. A. L. Airey, G. F. Swiegers, A. C. Willis, S. B. Wild, Self-Assembly of Homochiral Double Helix and Side-by-Side Helix Conformers of Double-Stranded Disilver(I)- and Digold(I)-Tetra(tertiary phosphine) Helicates // *Inorganic Chemistry*, **1997**, 36 (8), 1588-1597.
991. S. Chatterjee, F. K. E. Moore, G. Salem, P. Waring, A. C. Willis, Mononuclear gold(I) complex of a chiral tetra(tertiary phosphine). Crystal and molecular structure of [T-4-(RP*,RP*)]₂(±)-1,2-bis[(2-diphenylphosphinophenyl)methylphosphino]benzene-P,P',P'',P'''gold(I) hexafluorophosphate // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **2000** (24), 4487-4489.
992. I. P. Beletskaya, A. V. Chuchurjukin, H. P. Dijkstra, G. P. M. van Klink, G. van Koten, Acetylene-bridged P,C,P'-ligands and corresponding cyclopalladated compounds // *Tetrahedron Letters*, **2000**, 41 (7), 1075-1079.
993. C. M. Habeck, C. Hoberg, G. Peters, C. Näther, F. Tuczek, The Linear Tetraphos Ligand prP4(1,1,4,8,11,11-Hexaphenyl-1,4,8,11-tetraphosphaundecane, Ph2PCH2CH2P(Ph)CH2CH2CH2P(Ph)CH2CH2PPh2): Synthesis and Characterization of cis- and trans-[Fe(NCS)2(prP4)][†] // *Organometallics*, **2004**, 23 (13), 3252-3258.
994. D. Watanabe, S. Gondo, H. Seino, Y. Mizobe, N-N Bond Cleavage of Organohydrazines by Molybdenum(II) and Tungsten(II) Complexes Containing a Linear Tetraphosphine Ligand. Formation of Nitrido or Imido Complexes and Their Reactivities // *Organometallics*, **2007**, 26 (20), 4909-4920.
995. M. E. van der Boom, S.-Y. Liou, Y. Ben-David, L. J. W. Shimon, D. Milstein, Alkyl- and Aryl-Oxygen Bond Activation in Solution by Rhodium(I), Palladium(II), and Nickel(II). Transition-Metal-Based Selectivity // *Journal of the American Chemical Society*, **1998**, 120 (26), 6531-6541.
996. D. Zhao, Z. Wang, K. Ding, Preparation of new C2-symmetric tetraphosphine ligands for Rh-catalyzed asymmetric hydrogenation of arylenamides // *Tetrahedron Letters*, **2007**, 48 (29), 5095-5098.

997. Y. Yan, X. Zhang, X. Zhang, A Tetrakisphosphorus Ligand for Highly Regioselective Isomerization–Hydroformylation of Internal Olefins // *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, 128 (50), 16058–16061.
998. M. Feuerstein, D. Laurenti, H. Doucet, M. Santelli, Dramatic acceleration of the catalytic process of the amination of allyl acetates in the presence of a tetrakisphosphine/palladium system // *Chemical Communications*, **2001** (1), 43–44.
999. M. Santelli, H. Doucet, M. Lemhadri, Alkynylation of Aryl Bromides with Propargylamines Catalyzed by a Palladium–Tetrakisphosphine Complex // *Synthesis*, **2005** (8), 1359–1367.
1000. M. Lemhadri, H. Doucet, M. Santelli, Direct synthesis of 3-arylpropionic acids by tetrakisphosphine/palladium catalysed Heck reactions of aryl halides with acrolein ethylene acetal // *Tetrahedron*, **2004**, 60 (50), 11533–11540.
1001. A. Battace, T. Zair, H. Doucet, M. Santelli, Heck reactions of 2-substituted enol ethers with aryl bromides catalysed by a tetrakisphosphine/palladium complex // *Tetrahedron Letters*, **2006**, 47 (4), 459–462.
1002. M. Santelli, H. Doucet, F. Berthiol, Heck Reaction of Protected Alk-1-en-3-ol, -4-ols, -5-ol or -6-ol with Aryl Bromides Catalysed by a Palladium Complex Derived from a Tetrakisphosphine // *Synthesis*, **2006**, 2006 (9), 1518–1536.
1003. M. Santelli, H. Doucet, M. Lemhadri, Synthesis of (E)-1-Aryl Alk-1-en-3-ones by Tetrakisphosphine/Palladium–Catalysed Heck Reactions of Alk-1-en-3-ones with Aryl Bromides // *Synlett*, **2006**, 2006 (18), 2935–2940.
1004. M. Santelli, H. Doucet, A. Battace, T. Zair, Heck Vinylations Using Vinyl Sulfide, Vinyl Sulfoxide, Vinyl Sulfone, or Vinyl Sulfonate Derivatives and Aryl Bromides Catalyzed by a Palladium Complex Derived from a Tetrakisphosphine // *Synthesis*, **2006**, 2006 (20), 3495–3505.
1005. I. Kondolff, H. Doucet, M. Santelli, Palladium–Tetrakisphosphine as Catalyst Precursor for High-Turnover-Number Negishi Cross-Coupling of Alkyl- or Phenylzinc Derivatives with Aryl Bromides // *Organometallics*, **2006**, 25 (22), 5219–5222.
1006. M. Santelli, H. Doucet, M. Feuerstein, F. Berthiol, Palladium–Tetrakisphosphine Complex: An Efficient Catalyst for the Alkynylation of ortho-Substituted Aryl Bromides // *Synthesis*, **2004**, 2004 (08), 1281–1289.
1007. M. Feuerstein, H. Doucet, M. Santelli, Sonogashira cross-coupling reactions with heteroaryl halides in the presence of a tetrakisphosphine–palladium catalyst // *Tetrahedron Letters*, **2005**, 46 (10), 1717–1720.

1008. M. Lemhadri, H. Doucet, M. Santelli, Sonogashira reaction of aryl halides with propiolaldehyde diethyl acetal catalyzed by a tetrphosphine/palladium complex // *Tetrahedron*, **2005**, 61 (41), 9839-9847.
1009. M. Feuerstein, H. Doucet, M. Santelli, Efficient coupling of heteroaryl halides with arylboronic acids in the presence of a palladium-tetrphosphine catalyst // *Journal of Organometallic Chemistry*, **2003**, 687 (2), 327-336.
1010. I. Kondolff, H. Doucet, M. Santelli, Tetrphosphine/palladium catalysed Suzuki cross-coupling reactions of aryl halides with alkylboronic acids // *Tetrahedron*, **2004**, 60 (17), 3813-3818.
1011. M. Santelli, H. Doucet, I. Kondolff, Suzuki Coupling Reactions of Heteroarylboronic Acids with Aryl Halides and Arylboronic Acids with Heteroaryl Bromides Using a Tetrphosphine/Palladium Catalyst // *Synlett*, **2005** (13), 2057-2061.
1012. I. Kondolff, H. Doucet, M. Santelli, Palladium/tetrphosphine catalyzed suzuki cross-coupling of heteroarylboronic acids with aryl halides // *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **2009**, 45 (1), 109-118.
1013. M. Santelli, H. Doucet, I. Kondolff, Direct Synthesis of Protected Arylacetals by Palladium-Tetra-phosphine-Catalyzed Arylation of Ethyleneglycol Vinylether // *Synlett*, **2004** (9), 1561-1564.
1014. F. Berthiol, H. Doucet, M. Santelli, Direct synthesis of cinnamaldehyde derivatives by reaction of aryl bromides with 3,3-diacetoxypropene catalyzed by a palladium-tetrphosphine complex // *Catalysis Letters*, **2005**, 102 (3-4), 281-284.
1015. A. Battace, T. Zair, H. Doucet, M. Santelli, Selective synthesis of (E)-triethyl(2-arylethenyl)silane derivatives by reaction of aryl bromides with triethyl vinylsilane catalysed by a palladium-tetrphosphine complex // *Journal of Organometallic Chemistry*, **2005**, 690 (16), 3790-3802.
1016. M. Feuerstein, L. Chahen, H. Doucet, M. Santelli, Efficient synthesis of enynes by tetrphosphine-palladium-catalysed reaction of vinyl bromides with terminal alkynes // *Tetrahedron*, **2006**, 62 (1), 112-120.
1017. L. Ropartz, K. J. Haxton, D. F. Foster, R. E. Morris, A. M. Z. Slawin, D. J. Cole-Hamilton, Phosphine containing dendrimers for highly regioselective rhodium catalysed hydroformylation of alkenes: a positive 'dendritic effect' // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **2002** (23), 4323.
1018. W. Clegg, K. Izod, W. McFarlane, P. O'Shau, Alkali-Metal-Mediated Coupling of a Phosphorus-Substituted Alkene. Structural Characterization of Dilithium 1,1,4,4-

- Tetrakis(diphenylphosphino)butane-1,4-diide // *Organometallics*, **1998**, 17 (24), 5231-5232.
1019. SU 1504968, **1994**, Б. А. Трофимов, С. Ф. Малышева, Р. Н. Кудякова, Е. П. Вялых, В. К. Станкевич, *Способ получения тетракис(винилоксиметил)метана*.
1020. Б. А. Трофимов, С. Ф. Малышева, Е. П. Вялых, Л. М. Синеговская, Н. К. Гусарова, Нуклеофильное присоединение к ацетиленам в сверхосновных каталитических системах. VIII Исчерпывающее винилирование пентаэритрита // *Журнал органической химии*, **1998**, 34 (4), 507-510.
1021. Б. А. Трофимов, *Гетероатомные производные ацетилена. Новые полифункциональные мономеры, реагенты и полупродукты*, Наука, М, 1981.
1022. B. A. Trofimov, S. F. Malysheva, N. A. Belogorlova, V. A. Kuimov, A. I. Albanov, N. K. Gusarova, Facile Synthesis of Hyper-Branched Tetraphosphanes and Tetraphosphane Chalcogenides // *European Journal of Organic Chemistry*, **2009**, 2009 (20), 3427-3431.
1023. S. Kirner, M. Sekita, D. M. Guldi, 25th Anniversary Article: 25 Years of Fullerene Research in Electron Transfer Chemistry // *Advanced Materials*, **2014**, 26 (10), 1482-1493.
1024. D. Liu, Z. He, Y. Su, Y. Diao, S. C. B. Mannsfeld, Z. Bao, J. Xu, Q. Miao, Self-Assembled Monolayers of Cyclohexyl-Terminated Phosphonic Acids as a General Dielectric Surface for High-Performance Organic Thin-Film Transistors // *Advanced Materials*, **2014**, 26 (42), 7190-7196.
1025. W. Ma, J. R. Tumbleston, L. Ye, C. Wang, J. Hou, H. Ade, Quantification of Nano- and Mesoscale Phase Separation and Relation to Donor and Acceptor Quantum Efficiency, J_{sc} , and FF in Polymer:Fullerene Solar Cells // *Advanced Materials*, **2014**, 26 (25), 4234-4241.
1026. Y. N. Biglova, D. K. Susarova, A. F. Akbulatov, A. G. Mustafin, P. A. Troshin, M. S. Miftakhov, Acrylate and methacrylate derivatives of fullerenes as electron-selective buffer layer materials for inverted organic solar cells // *Mendeleev Communications*, **2015**, 25 (5), 348-349.
1027. Y. N. Biglova, D. K. Susarova, A. F. Akbulatov, A. V. Mumyatov, P. A. Troshin, Polymerizable methanofullerene bearing a pendant acrylic group as a buffer layer material for inverted organic solar cells // *Mendeleev Communications*, **2015**, 25 (6), 473-475.
1028. A. R. Tuktarov, A. A. Khuzin, A. R. Akhmetov, L. M. Khalilov, A. R. Tulyabaev, V. A. Barachevskii, O. V. Venediktova, U. M. Dzhemilev, Covalent binding of fullerene C60 to dithienylethene as a promising approach to the preparation of new photochromic compounds // *Mendeleev Communications*, **2016**, 26 (2), 143-145.
1029. Н. В. Губанова, к.х.н. автореф., Нижегородский ГУ им. Н.И. Лобачевского, **2005**.

1030. О. Г. Синяшин, И. П. Романова, Органические акцепторы на основе производных [60]фуллерена // *Вестник Российского фонда фундаментальных исследований*, 2004 (4(38)), 30–66.
1031. А. Р. Туктаров, А. А. Хузин, У. М. Джемилев, Фуллеренсодержащие смазочные материалы: достижения и перспективы // *Нефтехимия*, 2020, 60 (1), 125–147.
1032. S. B. Ellis, ed., *Fullerenes: Chemistry, Natural Sources and Technological Applications*, Nova Science Publishers, NY, 2014.
1033. N. B. Melnikova, N. V. Gubanova, M. V. Kulikov, I. A. Nuretdinov, V. P. Gubskaya, L. S. Berezhnaya, A. D. Zorin, Influence of Cu²⁺ ions on monolayer stability in an aqueous subphase and vesicle self-organization on the basis of the phosphorylated methanofullerene–lecithin system // *Mendeleev Communications*, 2004, 14 (5), 225–227.
1034. Е. Н. Барабошкина, к.б.н. автореф., ГНЦ «Институт иммунологии», 2016.
1035. М. А. Тюнин, к.м.н. автореф., Военно-медицинская академия им. СМ. Кирова, 2009.
1036. А. В. Смолина, к.б.н. автореф., Институте проблем химической физики РАН, 2015.
1037. Е. Г. Макарова, к.б.н. автореф., Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, 2012.
1038. О. А. Лобач, к.б.н. автореф., НИИ вирусологии им. Д.И. Ивановского РАМН, 2010.
1039. В. А. Сергеева, к.б.н. автореф., «Медико-генетический научный центр», 2019.
1040. S. Y. Chen, R. L. Cheng, C. K. Tseng, Y. S. Lin, L. H. Lai, R. K. Venkatachalam, Y. C. Chen, C. H. Cheng, S. C. Chuang, Fullerene Derivatives Incorporating Phosphoramidous Ylide and Phosphoramidate: Synthesis and Property // *Journal of Organic Chemistry*, 2009, 74 (13), 4866–4869, (*J. Org. Chem.*).
1041. И. П. Романова, д.х.н. автореф., институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, 2008.
1042. А. Р. Туктаров, У. М. Джемилев, Диазосоединения в химии фуллеренов // *Успехи химии*, 2010, 79 (7), 645–671.
1043. N. O. McHedlov-Petrosyan, Fullerenes in Liquid Media: An Unsettling Intrusion into the Solution Chemistry // *Chemical Reviews*, 2013, 113 (7), 5149–5193.
1044. W.-Y. Yeh, Coordination and reactivity of functionalized fullerenes, open-cage fullerenes, and endohedral metallofullerenes by organometallic complexes // *Journal of Organometallic Chemistry*, 2015, 784, 13–23.
1045. Y. N. Biglova, A. G. Mustafin, Nucleophilic cyclopropanation of [60]fullerene by the addition–elimination mechanism // *RSC Advances*, 2019, 9 (39), 22428–22498.

1046. И. А. Нуретдинов, В. П. Губская, Л. Ш. Бережная, А. В. Ильясов, Н. М. Азанчеев, Синтез фосфорилированных метанофуллеренов // *Известия АН. Серия химическая*, **2000** (12), 2083–2085.
1047. В. П. Губская, Г. М. Фазлеева, А. А. Гильмутдинова, Ш. К. Латыпов, Д. Р. Шарафутдинова, И. А. Нуретдинов, О. Г. Синяшин, Синтез новых фосфорилированных производных фуллерена C₆₀, растворимых в полярных растворителях // *Известия АН. Серия химическая*, **2014** (6), 1386.
1048. В. В. Янилкин, Н. В. Настапова, В. П. Губская, В. И. Морозов, Л. Ш. Бережная, И. А. Нуретдинов, Ретро-реакция Бингеля при электрохимическом восстановлении бис(диалкоксифосфорил)метанофуллеренов // *Известия АН. Серия химическая*, **2002** (1), 70–75.
1049. И. А. Нуретдинов, В. П. Губская, Н. И. Шишикина, Г. М. Фазлеева, Л. Ш. Бережная, И. П. Карасева, Ф. Г. Сибгатуллина, В. В. Зверев, Взаимодействие карбанионов бис(диалкоксифосфорил)бромметана с фуллеренами C₆₀ и C₇₀ // *Известия АН. Серия химическая*, **2002** (2), 317–320.
1050. М. В. И. Нуретдинов И.А., Губская В.П., Янилкин В.В., Бережная Л.Ш., Ильясов А.В., ЭПР-характеристики и превращения полупродуктов восстановления метанофуллеренов // *Известия АН. Серия химическая*, **2002** (5), 750–753.
1051. V. V. Yanilkin, V. P. Gubskaya, I. A. Nuretdinov, Electrochemical synthesis of a phosphorylated monomethano[60]fullerene // *Mendeleev Communications*, **2003**, 13 (1), 13–14.
1052. Г. М. Фазлеева, В. П. Губская, Ф. Г. Сибгатуллина, В. В. Янилкин, Н. В. Настапова, Ш. К. Латыпов, А. А. Баландина, И. Э. Исмаев, В. В. Зверев, Ю. Я. Ефремов, И. А. Нуретдинов, Синтез, строение и свойства новых тиофосфорилированных фуллеренопирролидинов. Первый пример реакции Пищимуки в ряду производных фуллерена // *Известия АН. Серия химическая*, **2006** (3), 489–497.
1053. E. A. Khakina, A. A. Yurkova, A. V. Novikov, N. P. Piven, A. V. Chernyak, A. S. Peregudov, P. A. Troshin, Radical reaction of C₇₀Cl₁₀ with P(OEt)₃: isolation and characterization of C₇₀[P(O)(OEt)₂]_nHn (n = 1, 2) // *Mendeleev Communications*, **2014**, 24 (4), 211–213.
1054. N. Xin, X. Xie, C.-Q. Zhao, X. Huang, J. Zhang, J.-Y. Du, J. Yang, C.-L. Ma, One-Pot Reaction To Form Hydrophosphorylated Fullerenes from C₆₀ and Ph_{3-n}PCl_n/ROH // *Synlett*, **2018**, 29 (09), 1219–1222.
1055. Патент RU 2350619, **2009**, У. М. Джемилев, А. Р. Туктаров, А. Р. Ахметов, М. Пудас, А. Г. Ибрагимов, *Способ получения 2,3-фуллоро[60]-7-фенил-7-фосфабицикло[2.2.1]гептана.*

1056. Патент RU 2315055, **2008**, У. М. Джемилев, А. Г. Ибрагимов, А. Р. Туктаров, М. Пудас, Т. В. Тюмкина, М. Т. Голикова, *Способ получения 1,2,5-триалкил-3,4-фуллеро[60]фосфоланов.*
1057. O. G. Sinyashin, I. P. Romanova, F. R. Sagitova, V. A. Pavlov, V. I. Kovalenko, Y. V. Badeev, N. M. Azancheev, A. V. Pyasov, A. V. Chernova, I. I. Vandyukova, Cycloaddition of phosphorylnitrile oxide to C₆₀ // *Mendeleev Communications*, **1998**, 8 (2), 79–81.
1058. O. G. Sinyashin, I. P. Romanova, G. G. Yusupova, V. I. Kovalenko, Y. Y. Efremov, I. I. Vandyukova, Y. V. Badeev, Y. V. Badeev, N. M. Azacheev, Synthesis and Structure of the Heterocyclic Phosphorus Containing Derivatives of [60] Fullerene // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **1999**, 147 (1), 477–477.
1059. И. П. Романова, О. Г. Синяшин, Г. Г. Юсупова, В. И. Коваленко, Ю. Я. Ефремов, Ю. В. Бадеев, И. И. Вандюкова, И. А. Аракелян, Присоединение азида дифенилфосфиновой кислоты к [60]фуллерену // *Известия АН. Серия химическая*, **1999** (11), 2168–2171.
1060. Л. В. Ермолаева, В. Е. Катаев, С. И. Стробыкин, А. П. Тимошева, В. И. Коваленко, И. П. Романова, О. Г. Синяшин, Конформационный анализ и региоизомерия О,О-ди(изопропил)изоксазолинофосфонатных моно- и диаддуктов C₆₀ // *Известия АН. Серия химическая*, **2002** (4), 551–558.
1061. И. П. Романова, Г. Г. Юсупова, А. А. Нафикова, Д. Г. Яхваров, О. А. Ларионова, О. Г. Синяшин, Синтез и электрохимические свойства фосфорилированного азагомо[60]фуллерена // *Известия АН. Серия химическая*, **2004** (1), 140–143.
1062. Г. Г. Юсупова, к.х.н. автореф., ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, **2000**.
1063. И. П. Романова, д.х.н. автореф., ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, **2008**.
1064. И. П. Романова, Э. И. Мусина, А. А. Нафикова, В. В. Зверев, Д. Г. Яхваров, О. Г. Синяшин, Модификация фуллерена C₆₀ фосфорилированными диазасоединениями // *Известия АН. Серия химическая*, **2003** (8), 1660–1667.
1065. В. П. Губская, Г. М. Фазлеева, А. А. Гильмутдинова, Ш. К. Латыпов, Д. Р. Шарафутдинова, И. А. Нуретдинов, О. Г. Синяшин, Синтез новых фосфорилированных производных фуллерена C₆₀, растворимых в полярных растворителях // *Известия АН. Серия химическая*, **2014** (6), 1386–1389.
1066. А. А. Гильмутдинова, к.х.н. автореф., ИОФХ им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН, **2015**.
1067. А. А. Гильмутдинова, к.х.н. диссертация, ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ СО РАН, **2015**.
1068. Л. Ш. Бережная, к.х.н. автореф., ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, **2009**.

1069. S. Yamago, M. Yanagawa, E. Nakamura, Tertiary phosphines and P-chiral phosphinites bearing a fullerene substituent // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1994** (18), 2093.
1070. S. Yamago, M. Yanagawa, H. Mukai, E. Nakamura, Tertiary phosphines, P-chiral phosphinites and phosphonic acid esters bearing fullerene substituent. Metal complexes and redox properties // *Tetrahedron*, **1996**, 52 (14), 5091–5102.
1071. P. Minois, J. Bayardon, R. Meunier–Prest, S. Jugé, [60]Fullerene 1-Amino Acids and Peptides: Synthesis under Phase–Transfer Catalysis Using a Phosphine–Borane Linker. Electrochemical Behavior // *The Journal of Organic Chemistry*, **2017**, 82 (21), 11358–11369.
1072. H. Isobe, A.-J. Chen, N. Solin, E. Nakamura, Synthesis of Hydrophosphorylated Fullerene under Neutral Conditions // *Organic Letters*, **2005**, 7 (25), 5633–5635.
1073. G.-W. Wang, C.-Z. Wang, J.-P. Zou, Radical Reaction of [60]Fullerene with Phosphorus Compounds Mediated by Manganese(III) Acetate // *The Journal of Organic Chemistry*, **2011**, 76 (15), 6088–6094.
1074. И. П. Романова, В. Ф. Миронов, О. А. Ларионова, В. И. Морозов, В. В. Зверев, О. Г. Сinyaгин, Образование анион-радикала фуллерена в реакции C₆₀ с триамидофосфитами // *Известия АН. Серия химическая*, **2008** (1), 201–203.
1075. I. P. Romanova, V. F. Mironov, G. G. Yusupova, O. A. Larionova, V. I. Morozov, O. G. Sinyashin, The Formation of Ion–Radical Salts in the Reaction of Fullerene C₆₀ with Phosphorus (III) Amides // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **2008**, 183 (2–3), 685–686.
1076. E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto, eds., *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1999**.
1077. A. Roucoux, I. Suisse, M. Devocelle, J.-F. Carpentier, F. Agbossou, A. Mortreux, Rhodium(I) bis(aminophosphane) complexes as catalysts for asymmetric hydrogenation of activated ketones // *Tetrahedron: Asymmetry*, **1996**, 7 (2), 379–382.
1078. M. L. Clarke, D. J. Cole–Hamilton, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, P–N bond formation as a route to highly electron rich phosphine ligands // *Chemical Communications*, **2000** (20), 2065–2066.
1079. H.-Y. Jang, H. Seo, J. W. Han, Y. K. Chung, Role of the planar chirality of imine–phosphine hybrid ligands bearing chromium tricarbonyl in the palladium–catalyzed asymmetric allylic alkylation // *Tetrahedron Letters*, **2000**, 41 (26), 5083–5087.

1080. R. Guo, X. Li, J. Wu, W. H. Kwok, J. Chen, M. C. K. Choi, A. S. C. Chan, Rhodium-catalyzed asymmetric hydrogenation with aminophosphine ligands derived from 1,1'-binaphthyl-2,2'-diamine // *Tetrahedron Letters*, **2002**, 43 (38), 6803-6806.
1081. A. M. Trzeciak, T. Głowiak, J. J. Ziółkowski, Rhodium complexes $\text{HRh}[\text{P}(\text{NC}_4\text{H}_4)_3]_4$ and $\text{HRh}(\text{CO})[\text{P}(\text{NC}_4\text{H}_4)_3]_3$ as active catalysts of olefins and arenes hydrogenation // *Journal of Organometallic Chemistry*, **1998**, 552 (1-2), 159-164.
1082. Pier G. Cozzi, N. Zimmermann, R. Hilgraf, S. Schaffner, A. Pfaltz, Chiral Phosphinopyrrolyl-Oxazolines: A New Class of Easily Prepared, Modular P,N-Ligands // *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2001**, 343 (5), 450-454.
1083. P. Von Matt, A. Pfaltz, Chirale Phosphinoaryldihydrooxazole als Liganden in der asymmetrischen Katalyse: Pd-katalysierte allylische Substitution // *Angewandte Chemie*, **1993**, 105 (4), 614-615.
1084. C. Babij, C. S. Browning, D. H. Farrar, I. O. Koshevoy, I. S. Podkorytov, A. J. Poë, S. P. Tunik, Tripyrrolylphosphine as a Unique Bridging Ligand in the $\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\mu_2\text{-P}(\text{NC}_4\text{H}_4)_3)$ Cluster: Structure, Bonding, Fluxionality, Thermodynamics, and Kinetics Studies // *Journal of the American Chemical Society*, **2002**, 124 (30), 8922-8931.
1085. S. Jääskeläinen, P. Suomalainen, M. Haukka, H. Riihimäki, J. T. Pursiainen, T. A. Pakkanen, Solid state structure of $\text{P}(\text{o}-(\text{CF}_3)\text{Ph})_3$ substituted $\text{Rh}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-Cl})_2$. Formation of dimeric $[\text{Rh}_2(\text{CO})_3(\mu\text{-Cl})_2\{\text{P}(\text{o}-(\text{CF}_3)\text{Ph})_3\}]_2$ // *Journal of Organometallic Chemistry*, **2001**, 633 (1-2), 69-70.
1086. EP 1186609, **2008**, B. Driessen-Hoelscher, J. Kralik, I. Ritzkopf, C. Steffens, G. Giffels, C. Dreisbach, T. Prinz, W. Lange, *Preparation of diphosphines as cocatalyst for asymmetric reactions*.
1087. US 20160263566, **2016**, S. Shekhar, T. S. Franczyk, D. M. Barnes, T. B. Dunn, A. R. Haight, V. S. Chan, *Preparation and use of phosphine ligands for catalytic reactions*.
1088. EP 3415504, **2018**, S. Shekhar, T. S. Franczyk, D. M. Barnes, T. B. Dunn, A. R. Haight, V. S. Chan, *Phosphine ligands for catalytic reactions*.
1089. D. Saha, R. Ghosh, R. Dutta, A. K. Mandal, A. Sarkar, Steric vis-à-vis electronic influence of phosphines on biaryl motif: Ligand design for coupling reactions with Chloroarenes // *Journal of Organometallic Chemistry*, **2015**, 776, 89-97.
1090. D. Pingen, O. Diebolt, D. Vogt, Direct Amination of Bio-Alcohols Using Ammonia // *ChemCatChem*, **2013**, 5 (10), 2905-2912.

1091. X. Dai, S. Virgil, Synthesis of 2-heterosubstituted quinazolinone atropisomeric phosphine ligands by direct lithiation of a 2-unsubstituted quinazolinone system // *Tetrahedron Asymmetry*, **1999**, 10 (1), 25-29.
1092. H. Tomori, J. M. Fox, S. L. Buchwald, An Improved Synthesis of Functionalized Biphenyl-Based Phosphine Ligands // *The Journal of Organic Chemistry*, **2000**, 65 (17), 5334-5341.
1093. П. А. Гуревич, В. А. Яровская, Фосфорсодержащие производные индола и пиррола // *ХГС*, **2000**, 36 (12), 1587-1633.
1094. G. Chelucci, G. Orrù, G. A. Pinna, Chiral P,N-ligands with pyridine-nitrogen and phosphorus donor atoms. Syntheses and applications in asymmetric catalysis // *Tetrahedron*, **2003**, 59 (48), 9471-9515.
1095. N. Azizi, M. R. Saidi, Synthesis of tertiary α -amino phosphonate by one-pot three-component coupling mediated by LPDE // *Tetrahedron*, **2003**, 59 (28), 5329-5332.
1096. A. Mansour, M. Portnoy, Synthesis of a diverse set of phosphorus ligands on solid support and their screening in the Heck reaction // *Tetrahedron Letters*, **2003**, 44 (10), 2195-2198.
1097. K. W. Kottsieper, O. Stelzer, P. Wasserscheid, 1-Vinylimidazole – a versatile building block for the synthesis of cationic phosphines useful in ionic liquid biphasic catalysis // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2001**, 175 (1-2), 285-288.
1098. W. Tsai, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, S.-T. Liu, Structural characterization and catalytic activities of copper complexes with pyridine-amine-phosphine-oxide ligand // *Journal of Organometallic Chemistry*, **2005**, 690 (2), 415-421.
1099. B. A. Trofimov, S. F. Malysheva, B. G. Sukhov, N. y. A. Belogorlova, E. Y. Schmidt, L. N. Sobenina, V. A. Kuimov, N. K. Gusarova, Addition of secondary phosphines to N-vinylpyrroles // *Tetrahedron Letters*, **2003**, 44 (13), 2629-2632.
1100. D. W. Allen, Phosphines and Phosphonium Salts in *Organophosphorus Chemistry*, RSC, London, 1999, vol. 29, ch. 1, pp. 1-67.
1101. B. A. Trofimov, S. F. Malysheva, B. G. Sukhov, N. A. Belogorlova, E. Y. Schmidt, L. N. Sobenina, V. A. Kuimov, N. K. Gusarova, Addition of secondary phosphines to N-vinylpyrroles // *Tetrahedron Letters*, **2003**, 44 (13), 2629-2632.
1102. М. Г. Кадиева, Э. Т. Оганесян, С. Х. Муцуева, Нейротоксины и средства для лечения болезни Паркинсона. III. Средства, опосредованно влияющие на дофаминергическую систему // *Хим. фарм. ж.*, **2005**, 39 (11), 3-11.
1103. US 6160166, **2000**, D. C. Collins, A. R. Gagliardi, P. Nickel, *Phosphonated agents and their antiangiogenic and antitumorigenic use*.
1104. US 6534489, **2003**, H. Jomaa, *Preparation of organophosphorus compounds and their use*.

1105. Z. Mu, W. Liu, S. Zhang, F. Zhou, Functional Room-temperature Ionic Liquids as Lubricants for an Aluminum-on-Steel System // *Chemistry Letters*, **2004**, 33 (5), 524-525.
1106. Y. Yamamoto, M. Shiotsuka, S. Okuno, S. Onaka, The First Luminescent Anionic Bis(ethynylphenanthroline)gold(I) Complex // *Chemistry Letters*, **2004**, 33 (3), 210-211.
1107. T. Tsubomura, N. Takahashi, K. Saito, T. Tsukuda, Structure and Luminescence of a Dinuclear Copper Complex Bridged by a Diphosphine Ligand // *Chemistry Letters*, **2004**, 33 (6), 678-679.
1108. V. Chandrasekhar, S. Nagendran, Phosphazenes as scaffolds for the construction of multi-site coordination ligands // *Chemical Society Reviews*, **2001**, 30 (3), 193-203.
1109. J. R. Dilworth, D. V. Griffiths, J. M. Hughes, S. Morton, Synthesis of 2-S-(2-Tetrahydropyran-2-yl)thioethylphosphines Radical Addition of Phosphines to and 2-Mercaptoethylphosphines by Free 2-(Vinylthio)tetrahydropyran // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **2006**, 71 (1-4), 249-251.
1110. M. L. J. Hackney, D. M. Schubert, P. F. Brandt, R. C. Haltiwanger, A. D. Norman, (Trimethylsilyl)phosphine as a Versatile Reagent for Syntheses of New 4-Sila- and 4-Phosphaphosphorinanes // *Inorganic Chemistry*, **1997**, 36 (9), 1867-1872.
1111. P. F. Brandt, D. M. Schubert, A. D. Norman, Silylphosphide Reagents in Synthetic Routes to Cyclophosphines // *Inorganic Chemistry*, **1997**, 36 (8), 1728-1731.
1112. С. Ф. Малышева, Н. К. Гусарова, Н. А. Белогорлова, М. В. Никитин, Д. В. Гендин, Б. А. Трофимов, Реакция виниловых эфиров с вторичными фосфинами // *Журнал общей химии*, **1997**, 67 (1), 63-66.
1113. И. П. Белецкая, М. А. Казанкова, Каталитические методы образования связи фосфор-углерод // *Журнал органической химии*, **2002**, 38 (10), 1447-1483.
1114. T. Kagayama, A. Nakano, S. Sakaguchi, Y. Ishii, Phosphonation of Arenes with Dialkyl Phosphites Catalyzed by Mn(II)/Co(II)/O₂Redox Couple // *Organic Letters*, **2006**, 8 (3), 407-409.
1115. F. Y. Kwong, C. W. Lai, M. Yu, Y. Tian, K. S. Chan, Palladium-catalyzed phosphination of functionalized aryl triflates // *Tetrahedron*, **2003**, 59 (51), 10295-10305.
1116. S. Pican, A.-C. Gaumont, Palladium catalysed enantioselective phosphination reactions using secondary phosphine-boranes and aryl iodide // *Chemical Communications*, **2005** (18), 2393.
1117. A. Stadler, C. O. Kappe, Rapid Formation of Triarylphosphines by Microwave-Assisted Transition Metal-Catalyzed C-P Cross-Coupling Reactions // *Organic Letters*, **2002**, 4 (20), 3541-3543.

1118. S. Ito, H. Liang, M. Yoshifuji, 1,3-Diphosphapropenes for novel chemistry of metal complexes // *Journal of Organometallic Chemistry*, **2005**, 690 (10), 2531–2535.
1119. S. Banerjee, M. R. Ambikalmajan Pillai, N. Ramamoorthy, Evolution of Tc-99m in diagnostic radiopharmaceuticals // *Seminars in Nuclear Medicine*, **2001**, 31 (4), 260–277.
1120. B. A. Trofimov, Chalcogenation in Multiphase Superbase Systems // *Sulfur reports*, **1992**, 11 (2), 207–227.
1121. B. A. Trofimov, N. K. Gusarova, S. F. Malysheva, N. I. Ivanova, B. G. Sukhov, N. A. Belogorlova, V. A. Kuimov, Hydrophosphination of vinyl sulfides and vinyl selenides. First examples // *Synthesis–Stuttgart*, **2002** (15), 2207–2210.
1122. P.-H. Leung, S.-Y. Siah, A. J. P. White, D. J. Williams, Asymmetric syntheses, structures and reactions of palladium(II) complexes containing thiolato- and sulfinyl-substituted P chiral phosphines // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **1998** (6), 893–900.
1123. P.-H. Leung, Asymmetric Synthesis and Organometallic Chemistry of Functionalized Phosphines Containing Stereogenic Phosphorus Centers // *Accounts of Chemical Research*, **2004**, 37 (3), 169–177.
1124. N. Choi, G. Conole, M. Kessler, J. D. King, M. J. Mays, M. McPartlin, G. E. Pateman, G. A. Solan, Synthesis of a sulfido-capped triiron cluster with bridging phosphido ligands and its reactions with alkynes, phosphites and phosphines† // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **1999** (22), 3941–3948.
1125. H. Sugama, H. Saito, H. Danjo, T. Imamoto, P-Chirogenic Phosphine/Sulfide Hybrid Ligands // *Synthesis*, **2001**, 2001 (15), 2348–2353.
1126. R. A. Cherkasov, G. A. Kutyrev, A. N. Pudovik, Tetrahedron report number 186 // *Tetrahedron*, **1985**, 41 (13), 2567–2624.
1127. Б. А. Трофимов, С. В. Амосова, *Дивинилсульфид и его производные* Наука, Новосибирск, 1983.
1128. Б. А. Трофимов, *Гетероатомные производные ацетилена. Новые полифункциональные мономеры, реагенты и полупродукты*, Наука, М, 1981.
1129. J. L. Bookham, W. McFarlane, I. J. Colquhoun, New polyphosphorus ligands: addition reactions of 1,1-bisdiphenylphosphinoethene // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1986** (13), 1041–1042.
1130. G. Verspui, F. Schanssema, R. A. Sheldon, A Stable, Conspicuously Active, Water-Soluble Pd Catalyst for the Alternating Copolymerization of Ethene and CO in Water // *Angewandte Chemie International Edition*, **2000**, 39 (4), 804–806.

1131. T. Dodge, M. A. Curtis, J. M. Russell, M. Sabat, M. G. Finn, R. N. Grimes, Titanium and Zirconium Et₂C₂B₄H₄-Metal-Phosphine Complexes: Synthesis, Characterization, and Ethylene Polymerization Activity // *Journal of the American Chemical Society*, **2000**, 122 (43), 10573-10580.
1132. P. Suomalainen, H. K. Reinius, H. Riihimäki, R. H. Laitinen, S. Jääskeläinen, M. Haukka, J. T. Pursiainen, T. A. Pakkanen, A. O. I. Krause, Hydroformylation of 1-hexene and propene with in situ formed rhodium phosphine catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2001**, 169 (1-2), 67-78.
1133. B. A. Trofimov, N. K. Gusarova, S. F. Malysheva, B. G. Sukhov, N. Y. A. Belogorlova, V. A. Kuimov, Addition of secondary phosphines to divinyl sulfide // *Sulfur Letters*, **2003**, 26 (2), 63-66.
1134. A. R. J. Genge, W. Levason, G. Reid, Multinuclear NMR studies of diphosphine, diphosphine-dioxide and diarsine complexes of tin(IV) halides. Structures of [SnI₄{o-C₆H₄(AsMe₂)₂}] and [SnI₄{o-C₆H₄(P(O)Ph₂)₂}] // *Inorganica Chimica Acta*, **1999**, 288 (2), 142-149.
1135. D. Belletti, C. Graiff, V. Lostao, R. Pattacini, G. Predieri, A. Tiripicchio, Sulfido-carbonyl ruthenium clusters derived from tertiary phosphine sulfides // *Inorganica Chimica Acta*, **2003**, 347, 137-144.
1136. D. W. Allen, Phosphines and phosphonium salts in *Organophosphorus Chemistry*, eds. D. W. Allen and J. C. Tebby, The Royal Society of Chemistry, London, 2003, vol. 33, ch. 1.
1137. K. Peveling, M. Henn, C. Löw, M. Mehring, M. Schürmann, B. Costisella, K. Jurkschat, Mechanistic Studies on the Cyclization of Organosilicon and Organotin Compounds Containing the O,C,O-Coordinating Pincer-Type Ligand {4-t-Bu-2,6-[P(O)(OR)₂]₂C₆H₂}-(R = i-Pr, Et): Phosphorus (POC)- versus Carbon (POC)-Attack† // *Organometallics*, **2004**, 23 (7), 1501-1508.
1138. T. Gáti, A. Simon, G. Tóth, A. Szmigielska, Anna M. Maj, K. M. Pietrusiewicz, S. Moeller, D. Magiera, H. Duddeck, Bis(phosphane oxide) Adducts of Rh₂(MTPA)₄— Kinetics and Chirality Discrimination // *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2004**, 2004 (10), 2160-2166.
1139. V. Matulova, S. Man, M. Necas, Binuclear complexes of 4-methoxyphenyltellurium trichloride with variably linked diphosphine disulfide ligands // *Polyhedron*, **2007**, 26 (12), 2569-2573.
1140. Н. А. Бондаренко, д.х.н. автореф., **1995**.
1141. M. Hatano, E. Takagi, K. Ishihara, Sodium Phenoxide-Phosphine Oxides as Extremely Active Lewis Base Catalysts for the Mukaiyama Aldol Reaction with Ketones // *Organic Letters*, **2007**, 9 (22), 4527-4530.

1142. W. Aufmuth, S. V. Levchik, G. F. Levchik, M. Klatt, Poly(butylene terephthalate) fire retarded by 1,4-diisobutylene-2,3,5,6-tetrahydroxy-1, 4-diphosphine oxide. I. Combustion and thermal decomposition // *Fire and Materials*, **1999**, 23 (1), 1-6.
1143. Т. А. Мاستрюкова, О. И. Аргюшин, И. Одинец, И. Г. Тананаев, Экстракционные свойства нейтральных ФОС для фракционирования радиоактивных отходов // *Российский Химический Журнал*, **2005**, 49 (2), 86-96.
1144. A. N. Turanov, V. K. Karandashev, A. V. Kharitonov, A. N. Yarkevich, Z. V. Safronova, Extraction of Scandium, Rare-Earth Elements, and Yttrium from Nitric Acid Solutions by Selected Diphosphine Dioxides // *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2000**, 18 (6), 1109-1134.
1145. Е. С. Стоянов, Т. П. Воробьева, И. В. Смирнов, Катионные комплексы европия(III) и стронция(II) с дифосфиндиоксидами в органических экстрактах // *Журнал структурной химии*, **2005**, 46 (6), 859-868.
1146. I. V. Smirnov, V. A. Babain, A. Y. Shadrin, T. I. Efremova, N. A. Bondarenko, R. S. Herbst, D. R. Peterman, T. A. Todd, Extraction of Americium and Europium by Diphosphine Dioxides and their Mixtures with Chlorinated Cobalt Dicarbolide // *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2005**, 23 (1), 1-21.
1147. RU 2038308, **1995**, И. В. Смирнов, Т. И. Ефремова, Е. Н. Цветков, А. В. Харитонов, А. Э. Антошин, *Способ извлечения редкоземельных и/или трансплутониевых элементов из кислых сред.*
1148. V. Christou, O. V. Salata, T. Q. Ly, S. Capecchi, N. J. Bailey, A. Cowley, A. M. Chippindale, New molecular lanthanide materials for organic electroluminescent devices // *Synthetic Metals*, **2000**, 111-112, 7-10.
1149. A. Fukazawa, M. Hara, T. Okamoto, E.-C. Son, C. Xu, K. Tamao, S. Yamaguchi, Bis-Phosphoryl-Bridged Stilbenes Synthesized by an Intramolecular Cascade Cyclization // *Organic Letters*, **2008**, 10 (5), 913-916.
1150. V. Simonini, M. Benaglia, T. Benincori, Novel Chiral Biheteroaromatic Diphosphine Oxides for Lewis Base Activation of Lewis Acids in Enantioselective Allylation and Epoxide Opening // *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2008**, 350 (4), 561-564.
1151. M. Hatano, T. Miyamoto, K. Ishihara, Enantioselective Addition of Organozinc Reagents to Aldehydes Catalyzed by 3,3'-Bis(diphenylphosphino)l-BINOL // *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2005**, 347 (11-13), 1561-1568.
1152. JP 2007308412, **2007**, T. S. Ishida, Shinichi, *Preparation of bis(phosphine oxides) from chlorophosphine oxides and alkenyl halides.*

1153. G. Keglevich, Phosphine chalcogenides, phosphonium salts and P-ylides in *Organophosphorus Chemistry*, eds. D. W. Allen and J. C. Tebby, The Royal Society of Chemistry, London, 2007, vol. 36, pp. 73 - 120.
1154. H. Shimizu, I. Nagasaki, K. Matsumura, N. Sayo, T. Saito, Developments in Asymmetric Hydrogenation from an Industrial Perspective // *Accounts of Chemical Research*, **2007**, 40 (12), 1385-1393.
1155. R. Weisheit, R. Stendel, B. Messbauer, C. Langer, B. Walther, Sekundäre Phosphinchalkogenide. VII. Synthese von Bis(tert.-butylphosphino)ethan, ButHPCH₂CH₂PHBut, und 1-tert.-Butylphosphino-2-diphenylphosphino-ethan, Ph₂PCH₂CH₂PHBut, sowie deren sekundäre Phosphinchalkogenide // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **1983**, 504 (9), 147-154.
1156. Патент SU 537083, **1976**, Ч. Т. А. Цветков Е.Н., Кабачник М.И., Способ получения дисульфидов тетраалкилалкилендифосфинов.
1157. Патент SU 537082, **1976**, Н. Г. Осипенко, Е. Н. Цветков, Способ получения диоксидей тетраалкилалкилендифосфинов.
1158. S. N. Arbuzova, N. K. Gusarova, M. V. Bogdanova, N. I. Ivanova, I. A. Ushakov, A. G. Mal'kina, B. A. Trofimov, Unexpected double α,β -addition of secondary phosphine chalcogenides to 3-phenyl-2-propenenitrile // *Mendeleev Communications*, **2005**, 15 (5), 183-184.
1159. T. Glotova, M. Y. Dvorko, S. Arbuzova, I. Ushakov, S. Verkhoturova, N. Gusarova, B. Trofimov, Base Catalyzed Double Addition of Secondary Phosphine Chalcogenides to Benzoylacetylene // *Letters in Organic Chemistry*, **2007**, 4 (2), 109-111.
1160. X. А. В. Антошин А.Э., Цветков Е.Н., Региоселективность нуклеофильного и радикального присоединения дифенилфосфинистой кислоты к этиловому эфиру пропионовой кислоты // *Журнал общей химии*, **1992**, 62 (6), 1264-1267.
1161. Р. А. Хачатрян, С. В. Саядян, Н. Ю. Григорян, М. Г. Инджикян, // *Журнал общей химии*, **1988**, 58 (11), 2472-.
1162. Р. А. Хачатрян, Н. Ю. Григорян, М. Г. Инджикян, // *Журнал общей химии*, **1994**, 64 (8), 1260-.
1163. Б. А. Трофимов, Б. Г. Сухов, С. Ф. Малышева, Н. А. Белогорлова, С. Н. Арбузова, С. П. Туник, Н. К. Гусарова, Синтез третичных дифосфиноксидов из метилацетилена и вторичных фосфиноксидов // *Журнал органической химии*, **2004**, 40 (1), 138-139.
1164. B. A. Trofimov, N. K. Gusarova, M. V. Bogdanova, N. I. Ivanova, N. A. Chernysheva, B. G. Sukhov, L. M. Sinegovskaya, O. N. Kazheva, G. G. Alexandrov, O. A. D'yachenko,

- Hydrothiophosphorylation of Vinyl Sulfoxides: First Examples // *Synthesis*, **2005**, 2005 (18), 3103–3106.
1165. Н. К. Гусарова, С. Ф. Малышева, Н. А. Белогорлова, В. А. Куимов, И. А. Ушаков, Б. А. Трофимов, Нуклеофильное диприсуединение вторичных фосфинсульфидов к ацетилену и метилацетилену // *Известия Академии наук. Серия химическая*, **2009** (1), 232–234.
1166. С. Ф. Малышева, Н. А. Белогорлова, В. А. Куимов, Н. И. Иванова, П. А. Волков, И. А. Ушаков, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов, Атом-экономный синтез третичных дифосфинхалькогенидов из ацетиленов и вторичных фосфинхалькогенидов // *Журнал общей химии*, **2010**, 80 (2), 206–212, (232–238).
1167. Е. Н. Цветков, Н. А. Бондаернко, И. Г. Малахова, М. И. Кабачник, // *Журнал общей химии*, **1985**, 55 (1), 11–.
1168. R. B. King, J. C. Cloyd, Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of some polyphosphines with ethane bridges between trivalent phosphorus atoms // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, **1975** (9), 938–941.
1169. N. K. Gusarova, N. I. Ivanova, M. V. Bogdanova, S. F. Malysheva, N. A. Belogorlova, B. G. Sukhov, B. A. Trofimov, Atom-economic synthesis of tertiary 2-alkoxyethylphosphine sulfides // *Mendeleev Communications*, **2004**, 14 (5), 216–217.
1170. J. J. Stone, R. A. Stockland, J. M. Reyes, J. Kovach, C. C. Goodman, E. S. Tillman, Microwave-assisted solventless single and double addition of HP(O)Ph₂ to alkynes // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2005**, 226 (1), 11–21.
1171. O. Delacroix, A. Gaumont, Hydrophosphination of Unactivated Alkenes, Dienes and Alkynes: A Versatile and Valuable Approach for the Synthesis of Phosphines // *Current Organic Chemistry*, **2005**, 9 (18), 1851–1882.
1172. M. Niu, H. Fu, Y. Jiang, Y. Zhao, Copper-catalyzed addition of H-phosphine oxides to alkynes forming alkenylphosphine oxides // *Chem. Commun.*, **2007** (3), 272–274.
1173. N. Dobashi, K. Fuse, T. Hoshino, J. Kanada, T. Kashiwabara, C. Kobata, S. K. Nune, M. Tanaka, Palladium-complex-catalyzed regioselective Markovnikov addition reaction and dehydrogenative double phosphinylation to terminal alkynes with diphenylphosphine oxide // *Tetrahedron Letters*, **2007**, 48 (27), 4669–4673.
1174. V. P. Ananikov, N. V. Orlov, I. P. Beletskaya, V. N. Khrustalev, M. Y. Antipin, T. V. Timofeeva, New Approach for Size- and Shape-Controlled Preparation of Pd Nanoparticles with Organic Ligands. Synthesis and Application in Catalysis // *Journal of the American Chemical Society*, **2007**, 129 (23), 7252–7253.

1175. B. A. Trofimov, S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, N. A. Belogorlova, S. F. Vasilevsky, V. B. Kobychhev, B. G. Sukhov, I. A. Ushakov, Free-radical addition of phosphine sulfides to aryl and hetaryl acetylenes: unprecedented stereoselectivity // *Mendeleev Communications*, **2007**, 17 (3), 181-182.
1176. Б. Г. Сухов, Н. К. Гусарова, Н. И. Иванова, М. В. Богданова, О. Н. Кажева, Г. Г. Александров, О. А. Дьяченко, Л. М. Синеговская, С. Ф. Малышева, Б. А. Трофимов, Синтез и строение бис(2-фенилэтил)фосфинселенида // *Журнал структурной химии*, **2005**, 46 (6), 1109-1113.
1177. B. Bartels, C. G. Martín, A. Nelson, M. G. Russell, S. Warren, Asymmetric addition of Davies's chiral lithium amide to prochiral vinyl phosphine oxides // *Tetrahedron Letters*, **1998**, 39 (12), 1637-1640.
1178. M. S. Rahman, J. W. Steed, K. K. Hii, Scope and Limitations of the Preparation of Aminophosphines R-NH(CH₂CH₂PPh₂) and Aminodiphosphines R-N(CH₂CH₂PPh₂)₂ via Michael Addition of Amines to Vinylphosphines // *Synthesis*, **2000**, 2000 (09), 1320-1326.
1179. A. M. Maj, K. M. Pietrusiewicz, I. Suisse, F. Agbossou, A. Mortreux*, P-chiral β-aminophosphine oxides vs. β-aminophosphines as auxiliaries for ruthenium catalysed enantioselective transfer hydrogenation of arylketones // *Journal of Organometallic Chemistry*, **2001**, 626 (1-2), 157-160.
1180. M. S. Rahman, M. Oliana, K. K. Hii, Mixed donor aminophosphine oxide ligands in ruthenium-catalysed asymmetric transfer hydrogenation reactions // *Tetrahedron: Asymmetry*, **2004**, 15 (12), 1835-1840.
1181. M. Zablocka, A. Igau, J. P. Majoral, K. M. Pietrusiewicz, Unexpected regioselective synthesis of 1,1-diphosphinoethanes and related compounds via hydrozirconation of vinylphosphines // *Organometallics*, **1993**, 12 (3), 603-604.
1182. R. K. Haynes, T.-L. Au-Yeung, W.-K. Chan, W.-L. Lam, Z.-Y. Li, L.-L. Yeung, Albert S. C. Chan, P. Li, M. Koen, Craig R. Mitchell, Simone C. Vonwiller, Reaction of Metallated tert-Butyl(phenyl)phosphane Oxide with Electrophiles as a Route to Functionalized Tertiary Phosphane Oxides: Alkylation Reactions // *European Journal of Organic Chemistry*, **2000**, 2000 (18), 3205-3216.
1183. P. Barbaro, C. Bianchini, G. Giambastiani, A. Togni, The first tridentate phosphine ligand combining planar, phosphorus and carbon chirality Electronic supplementary information (ESI) available: experimental section. See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b2/b208384a> // *Chemical Communications*, **2002** (22), 2672-2673.

1184. M. Alajarin, C. Lopez-Leonardo, P. Llamas-Lorente, Aminophosphanes as Iminophosphoranyl Synthons: Efficient P-H Addition to Activated C=C Bonds // *Letters in Organic Chemistry*, **2004**, 1 (2), 145-147.
1185. L.-B. Han, C.-Q. Zhao, Stereospecific Addition of H-P Bond to Alkenes: A Simple Method for the Preparation of (RP)-Phenylphosphinates // *The Journal of Organic Chemistry*, **2005**, 70 (24), 10121-10123.
1186. K. Michał Pietrusiewicz, M. Zabłocka, Optically active phosphine oxides. 3. Conjugate addition to vinyl phosphine oxides in aqueous medium // *Tetrahedron Letters*, **1988**, 29 (8), 937-940.
1187. R. T. Paine, E. M. Bond, S. Parveen, N. Donhart, E. N. Duesler, K. A. Smith, H. Nöth, Synthesis and Coordination Properties of 1-(Diphenylphosphine oxide)-1-(2'-pyridylN-oxide)-3-(diphenylphosphine oxide)propane // *Inorganic Chemistry*, **2002**, 41 (2), 444-448.
1188. A. Brandi, S. Cicchi, A. Goti, M. Koprowski, K. M. Pietrusiewicz, Kinetic Resolution in 1,3-Dipolar Cycloaddition of Tartaric Acid-Derived Nitrones to 2,3-Dihydro-1-phenyl-1H-phospholes. An Enantioselective Approach to the 2,2'-Coupled Pyrrolidine-Phospholane Ring System // *The Journal of Organic Chemistry*, **1994**, 59 (6), 1315-1318.
1189. F. Machetti, B. Anichini, S. Cicchi, A. Brandi, W. Wieczorek, K. M. Pietrusiewicz, J.-C. Gehret, Synthesis and X-ray study of hexahydro- and tetrahydrophospholo-[2,3-d]isoxazoles, a new class of heterocycles of potential fungicidal activity // *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **1996**, 33 (4), 1091-1098.
1190. K. M. Pietrusiewicz, W. Hozody, M. Koprowski, S. Cicchi, A. Goti, A. Brandi, Asymmetric and Doubly Asymmetric 1,3-Dipolar Cycloadditions in the Synthesis of Enantiopure Organophosphorus Compounds // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **1999**, 144 (1), 389-392.
1191. A. R. Katritzky, M. Piffl, H. Lang, E. Anders, Regioselectivity of the Reactions of Heteroatom-Stabilized Allyl Anions with Electrophiles // *Chemical Reviews*, **1999**, 99 (3), 665-722.
1192. K.-W. Tan, F. Liu, Y. Li, G.-K. Tan, P.-H. Leung, Asymmetric synthesis of a chiral arsinophosphine via a metal template promoted asymmetric Diels-Alder reaction between diphenylvinylphosphine and 2-furyldiphenylarsine // *Journal of Organometallic Chemistry*, **2006**, 691 (22), 4753-4758.
1193. V. V. Grushin, Mixed Phosphine-Phosphine Oxide Ligands // *Chemical Reviews*, **2004**, 104 (3), 1629-1662.

1194. Q. Dai, W. Gao, D. Liu, L. M. Kapes, X. Zhang, Triazole-Based Monophosphine Ligands for Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Aryl Chlorides // *The Journal of Organic Chemistry*, **2006**, 71 (10), 3928-3934.
1195. D. Benito-Garagorri, J. Wiedermann, M. Pollak, K. Mereiter, K. Kirchner, Iron(II) Complexes Bearing Tridentate PNP Pincer-Type Ligands as Catalysts for the Selective Formation of 3-Hydroxyacrylates from Aromatic Aldehydes and Ethyldiazoacetate // *Organometallics*, **2007**, 26 (1), 217-222.
1196. S. V. Levchik, E. D. Weil, Flame retardancy of thermoplastic polyesters? a review of the recent literature // *Polymer International*, **2005**, 54 (1), 11-35.
1197. A. Marklund, B. Andersson, P. Haglund, Traffic as a Source of Organophosphorus Flame Retardants and Plasticizers in Snow // *Environmental Science & Technology*, **2005**, 39 (10), 3555-3562.
1198. A. M. Z. Slawin, M. B. Smith, J. D. Woollins, Synthesis and characterisation of the first E-unidentate [Ph₂P(O)NP(E)Ph₂]-metal complexes [Au{Ph₂P(O)NP(E)Ph₂-E}{Ph₂P(O)NHPPH₂}] and [Pd{Ph₂P(O)NP(E)Ph₂-E}2(H₂NCH₂CH₂NH₂)] (E = S or Se) // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **1998** (10), 1537-1540.
1199. D. J. Crouch, M. Helliwell, P. O'Brien, J.-H. Park, J. Waters, D. J. Williams, Imino-bis(diisopropylphosphine chalcogenide) complexes of arsenic, antimony and bismuth. Synthesis, CVD studies and X-ray structure of M[N(E_iPr₂)₂]_n (E = Se, S; M = As, Sb, Bi) Dedicated to the memory of Professor Noel McAuliffe // *Dalton Transactions*, **2003** (8), 1500-1504.
1200. C. Q. Nguyen, A. Adeogun, M. Afzaal, M. A. Malik, P. O'Brien, Facile and reproducible syntheses of bis(dialkylselenophosphenyl)-selenides and -diselenides: X-ray structures of (iPr₂PSe)₂Se, (iPr₂PSe)₂Se₂ and (Ph₂PSe)₂Se // *Chemical Communications*, **2006** (20), 2179-2181.
1201. C. Q. Nguyen, A. Adeogun, M. Afzaal, M. A. Malik, P. O'Brien, Metal complexes of selenophosphinates from reactions with (R₂PSe)₂Se: [M(R₂PSe)₂]_n (M = ZnII, CdII, PbII, InIII, GaIII, CuI, BiIII, NiII; R = iPr, Ph) and [MoV₂O₂Se₂(Se₂PiPr₂)₂] // *Chemical Communications*, **2006** (20), 2182-2184.
1202. G. Hua, Y. Li, A. M. Z. Slawin, J. Derek Woollins, New P-Se compounds from the reaction of 2,4-bis(phenyl)-1,3-diselenadiphosphetane-2,4-diselenide with alkyl-diols // *Tetrahedron*, **2008**, 64 (23), 5442-5448.
1203. 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, Stereoselective free-radical addition of secondary

- phosphine selenides to aromatic acetylenes // *Journal of Organometallic Chemistry*, **2009**, 694 (5), 677–682.
1204. Г. С. Гулюкина, Н. Н. Макухин, И. П. Белецкая, Методы синтеза 3(5)-фосфонилированных пиразолов // *Успехи химии*, **2016**, 85 (7), 667–683.
1205. T. V. Baiju, I. N. N. Namboothiri, Synthesis of Functionalized Pyrazoles via 1,3-Dipolar Cycloaddition of α -Diazo- β -ketophosphonates, Sufones and Esters with Electron-Deficient Alkenes // *The Chemical Record*, **2017**, 17 (10), 939–955.
1206. N. F. El-Sayed, E. F. Ewies, M. El-Hussieny, L. S. Boulos, E. M. Shalaby, Synthesis of novel pyrazole derivatives using organophosphorus, stibine, and arsine reagents and their antitumor activities // *Zeitschrift für Naturforschung B*, **2016**, 71 (7), 765–776.
1207. N. Sudhapriya, C. Balachandran, S. Awale, P. T. Perumal, Sn(ii)-Mediated facile approach for the synthesis of 2-aryl-2H-indazole-3-phosphonates and their anticancer activities // *New Journal of Chemistry*, **2017**, 41 (13), 5582–5594.
1208. V. E. Rani, L. K. Ravindranath, Synthesis, Characterization and Antimicrobial Evaluation of Novel Mannich Bases Containing Pyrazole-5-One Phosphonates // *Open Pharmaceutical Sciences Journal*, **2016**, 3 (1), 49–55.
1209. V. E. Rani, L. K. Ravindranath, Synthesis and Antimicrobial Activity of Novel Pyrazole-5-one Containing 1, 3, 4-oxadiazole Sulfonyl Phosphonates // *American Journal of Organic Chemistry*, **2016**, 6 (1), 1–7.
1210. E. Leemans, K. V. Mahasenana, M. Kumarasiri, E. Spink, D. Ding, P. I. O'Daniel, M. A. Boudreau, E. Lastochkin, S. A. Testero, T. Yamaguchi, M. Lee, D. Heseck, J. F. Fisher, M. Chang, S. Mobashery, Three-dimensional QSAR analysis and design of new 1,2,4-oxadiazole antibacterials // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **2016**, 26 (3), 1011–1015.
1211. E. Spink, D. Ding, Z. Peng, M. A. Boudreau, E. Leemans, E. Lastochkin, W. Song, K. Lichtenwalter, P. I. O'Daniel, S. A. Testero, H. Pi, V. A. Schroeder, W. R. Wolter, N. T. Antunes, M. A. Suckow, S. Vakulenko, M. Chang, S. Mobashery, Structure–Activity Relationship for the Oxadiazole Class of Antibiotics // *Journal of Medicinal Chemistry*, **2015**, 58 (3), 1380–1389.
1212. WO 2016049586, **2016**, M. Chang, S. Mobashery, E. Spink, D. R. Ding, S. A. Testero, E. Leemans, M. Bouderau, *Non-beta lactam antibiotics*.
1213. W. Zhang, C. P. Tam, J. Wang, J. W. Szostak, Unusual Base–Pairing Interactions in Monomer–Template Complexes // *ACS Central Science*, **2016**, 2 (12), 916–926.
1214. US 20090163545, **2009**, D. S. Goldfarb, *Method for altering the lifespan of Eukaryotic organisms*.

1215. Y. Kim, Y. Yoon, Elucidation of different inhibition mechanism of small chemicals on PtdInsP-binding domains using in silico docking experiments // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **2014**, 24 (10), 2256–2262.
1216. Y. Yoon, Small chemicals with inhibitory effects on PtdIns(3,4,5)P₃ binding of Btk PH domain // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **2014**, 24 (10), 2334–2339.
1217. M. Lilley, B. Mambwe, M. J. Thompson, R. F. W. Jackson, R. Muimo, 4-Phosphopyrazol-2-yl alanine: a non-hydrolysable analogue of phosphohistidine // *Chemical Communications*, **2015**, 51 (34), 7305–7308.
1218. J. Modranka, R. Jakubowski, M. Różalski, U. Krajewska, A. Janecka, K. Gach, D. Pomorska, T. Janecki, Design, synthesis and cytotoxic evaluation of 4-methylidenepyrazolidin-3-ones // *European Journal of Medicinal Chemistry*, **2015**, 92, 565–574.
1219. S. K. Nayab Rasool, C. Subramanyam, D. B. Janakiramudu, P. Supraja, R. Usha, C. N. Raju, Convenient one-pot synthesis and biological evaluation of phosphoramidates and phosphonates containing heterocycles // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **2018**, 193 (7), 470–474.
1220. B. Kupcewicz, K. Sobiesiak, K. Malinowska, K. Koprowska, M. Czyz, B. Keppler, E. Budzisz, Copper(II) complexes with derivatives of pyrazole as potential antioxidant enzyme mimics // *Medicinal Chemistry Research*, **2012**, 22 (5), 2395–2402.
1221. E. Budzisz, U. Krajewska, M. Rozalski, A. Szulawska, M. Czyz, B. Nawrot, Biological evaluation of novel Pt(II) and Pd(II) complexes with pyrazole-containing ligands // *European Journal of Pharmacology*, **2004**, 502 (1–2), 59–65.
1222. E. A. Varaksina, I. V. Taydakov, S. A. Ambrozevich, A. S. Selyukov, K. A. Lyssenko, L. T. Jesus, R. O. Freire, Influence of fluorinated chain length on luminescent properties of Eu³⁺ β-diketonate complexes // *Journal of Luminescence*, **2018**, 196, 161–168.
1223. I. D. Alshakova, I. Korobkov, L. G. Kuzmina, G. I. Nikonov, Ruthenium complexes with a pyrazole-phosphine ligand // *Journal of Organometallic Chemistry*, **2017**, 853, 68–73.
1224. Z.-C. Geng, J.-X. Zhang, N. Li, J. Chen, X.-F. Huang, S.-Y. Zhang, H.-Y. Li, J.-C. Tao, X.-W. Wang, Construction of highly substituted pyrazole derivatives with P–C bond: access to racemic and enantioselective forms by conjugate addition of diarylphosphane oxides to α,β-unsaturated pyrazolones // *Tetrahedron*, **2014**, 70 (2), 417–426.
1225. N. Gusarova, N. Ivanova, P. Volkov, K. Khrapova, L. Larina, V. Smirnov, T. Borodina, B. Trofimov, Catalyst- and Solvent-Free Rapid Addition of Secondary Phosphine Chalcogenides to Aldehydes: Another Click Chemistry // *Synthesis*, **2015**, 47 (11), 1611–1622.

1226. K. Issleib, Zur Synthese von Organo-Phosphor-Verbindungen unter Verwendung von P-substituierten Metallphosphiden // *Pure and Applied Chemistry*, **1964**, 9 (2), 205-223.
1227. S.Chan, H.Goldwhite, H.Keyzer, D.G.Rowsell, R.Tang, Substituted phosphirans // *Tetrahedron*, **1969**, 25 (5), 1097-1103.
1228. R. I. Wagner, A. B. Burg, Liquid Ammonia Chemistry of the Methyl Phosphines // *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75 (16), 3869-3871.
1229. W. Strubell, Über p-Cymol und seine Derivate. XXXIV. Über Ortho-Metallierungen mit 2-Brom-p-cymol // *J. Prakt. Chem.*, **1962**, 18 (1-2), 113-116.
1230. K. Issleib, R. Kümmel, H. Zimmermann, Phosphino-carbonsäuren //, **1965**, 77 (4), 172-173.
1231. K. Issleib, R. Kümmel, Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, LIII. Zur Reaktivität der Phosphinocarbonsäuren $H_2P-R-CO_2H$ // *Chem. Ber.*, **1967**, 100 (10), 3331-3342.
1232. K. Issleib, R. Kümmel, H. Oehme, I. Meißner, Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, LIX. Synthese und Reaktionsverhalten der 2-Amino-äthylphosphine // *Chem. Ber.*, **1968**, 101 (10), 3612-3618.
1233. G. M. Kosolapoff, L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Wiley-Interscience, NY, 1972.
1234. N. Kreuzkamp, // *Chem. Ber.*, **1954**, 87, 919.
1235. K. Issleib, A. Tzschach, // *Chem. Ber.*, **1959**, 92, 1118.
1236. G. W. Parshall, R. V. Lindsey Jr., // *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 6273.
1237. W. L. Jolly, // *Inorg. Synth.*, **1968**, 11, 124.
1238. W. L. Jolly, // *Inorg. Synth.*, **1968**, 11, 126.
1239. S. I. Shaikhudinova, V. I. Dmitriev, K. V. Nepomnyashchikh, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov, // *ЖОХ*, **1997**, 67, 155.
1240. B. A. Trofimov, N. K. Gusarova, S. F. Malysheva, S. I. Shaikhudinova, N. A. Belogorlova, T. I. Kazantseva, B. G. Sukhov, G. V. Plotnikova, Reactions of Elemental Phosphorus and Phosphine with Electrophiles in Superbasic Systems: XVI. Phosphorylation of Benzyl Chloride with Elemental Phosphorus and Phosphine // *Russian Journal of General Chemistry*, **2005**, 75 (5), 684-688.
1241. Patent WO 00/24752, **2000**, G. Woodward, R. S. Padda, C. T. Regius, *Organophosphines*.
1242. W. J. Vullo, Hydroxymethyl Replacement Reactions of Tetrakis(hydroxymethyl)phosphonium Chloride // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1966**, 5 (4), 346-349.
1243. C. L. Liotta, M. L. McLaughlin, B. A. O'Brien, The synthesis and reactions of potassium benzoylphosphide, benzoylphosphine, and benzoylmethylphosphine // *Tetrahedron Letters*, **1984**, 25 (12), 1249-1252.

1244. J. Svára, N. Weferling, T. Hofmann, Phosphorus Compounds, Organic in *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry*, Wiley-VCH V, Weinheim, 2000.
1245. O. Herd, K. P. Langhans, O. Stelzer, N. Weferling, W. S. Sheldrick, A New Route to Water-Soluble Phosphanes with para-Sulfonated Phenyl Substituents. Crystal Structure of $P(C_6H_4pSO_3K)_3 \cdot KClO_4 \cdot 5H_2O$ // *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1993**, 32 (7), 1058-1059.
1246. С. Ф. Малышева, В. А. Куимов, Б. Г. Сухов, Н. К. Гусарова, Восстановление арилметилхлоридов фосфино-водородной смесью в системе KOH-DMCO // *Журнал общей химии*, **2005**, 75 (4), 696-697.
1247. X.-Y. Guan, Y.-Q. Jiang, M. Shi, Chiral Sterically Congested Phosphane-Amide Bifunctional Organocatalysts in Asymmetric Aza-Morita-Baylis-Hillman Reactions of N-Sulfonated Imines with Methyl and Ethyl Vinyl Ketones // *European Journal of Organic Chemistry*, **2008**, 2008 (12), 2150-2155.
1248. E. F. Clarke, E. Rafter, H. Müller-Bunz, L. J. Higham, D. G. Gilheany, The synthesis of P-stereogenic MOP analogues and their use in rhodium catalysed asymmetric addition // *Journal of Organometallic Chemistry*, **2011**, 696 (23), 3608-3615.
1249. G.-C. Ge, D.-L. Mo, C.-H. Ding, L.-X. Dai, X.-L. Hou, Palladacycle-Catalyzed Reaction of Bicyclic Alkenes with Terminal Ynones: Regiospecific Synthesis of Polysubstituted Furans // *Organic Letters*, **2012**, 14 (22), 5756-5759.
1250. L. Qin, H. Hirao, J. Zhou, Regioselective Heck reaction of aliphatic olefins and aryl halides // *Chemical Communications*, **2013**, 49 (87), 10236-10238.
1251. D.-L. Mo, T. Yuan, C.-H. Ding, L.-X. Dai, X.-L. Hou, Palladacycle-Catalyzed Methylenecyclopropanation of Bicyclic Alkenes with Propiolates // *The Journal of Organic Chemistry*, **2013**, 78 (22), 11470-11476.
1252. I. Franzoni, L. Guénée, C. Mazet, Chiral monodentate phosphine ligands for the enantioselective α - and γ -arylation of aldehydes // *Tetrahedron*, **2014**, 70 (27-28), 4181-4190.
1253. D.-L. Mo, T.-K. Zhang, G.-C. Ge, X.-J. Huang, C.-H. Ding, L.-X. Dai, X.-L. Hou, The Applications of Palladacycles as Transition-Metal Catalysts in Organic Synthesis // *Synlett*, **2014**, 25 (19), 2686-2702.
1254. Y. Tu, Y. Zhang, S. Xu, Z. Zhang, X. Xie, Cyanation of Unactivated Aryl Chlorides and Aryl Mesylates Catalyzed by Palladium and Hemilabile MOP-Type Ligands // *Synlett*, **2014**, 25 (20), 2938-2942.

1255. Y. Xiao, Z. Sun, H. Guo, O. Kwon, Chiral phosphines in nucleophilic organocatalysis // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, **2014**, 10, 2089–2121.
1256. Y. Kawato, A. Kubota, H. Ono, H. Egami, Y. Hamashima, Enantioselective Bromocyclization of Allylic Amides Catalyzed by BINAP Derivatives // *Organic Letters*, **2015**, 17 (5), 1244–1247.
1257. L. Chen, X. Y. Liu, Y. X. Zou, Recent Advances in the Construction of Phosphorus-Substituted Heterocycles, 2009–2019 // *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2020**, 362 (9), 1724–1818.
1258. Y. Unoh, K. Hirano, M. Miura, Metal-Free Electrophilic Phosphination/Cyclization of Alkynes // *Journal of the American Chemical Society*, **2017**, 139 (17), 6106–6109.
1259. US 20130295706, **2013**, Y. Goto, M. Noto, T. Hayashida, M. Era, *Organic compound containing phosphorus used in organic electroluminescent device and its preparation*.
1260. X. Fu, Z. Jiang, C.-H. Tan, Bicyclic guanidine-catalyzed enantioselective phospho-Michael reaction: synthesis of chiral β -aminophosphine oxides and β -aminophosphines // *Chemical Communications*, **2007** (47), 5058–5060.
1261. D. Leow, S. Lin, S. K. Chittimalla, X. Fu, C.-H. Tan, Enantioselective Protonation Catalyzed by a Chiral Bicyclic Guanidine Derivative // *Angewandte Chemie International Edition*, **2008**, 47 (30), 5641–5645.
1262. X. Fu, W.-T. Loh, Y. Zhang, T. Chen, T. Ma, H. Liu, J. Wang, C.-H. Tan, Chiral Guanidinium Salt Catalyzed Enantioselective Phospha-Mannich Reactions // *Angewandte Chemie International Edition*, **2009**, 48 (40), 7387–7390.
1263. L. Hong, W. Sun, C. Liu, D. Zhao, R. Wang, Enantioselective construction of allylic phosphine oxides through substitution of Morita–Baylis–Hillman carbonates with phosphine oxides // *Chemical Communications*, **2010**, 46 (16), 2856–2858.
1264. A. Russo, A. Lattanzi, Asymmetric Organocatalytic Conjugate Addition of Diarylphosphane Oxides to Chalcones // *European Journal of Organic Chemistry*, **2010**, 2010 (35), 6736–6739.
1265. M. Stankevič, M. Jaklińska, K. M. Pietrusiewicz, Michael-Type Addition of Secondary Phosphine Oxides to (1,4-Cyclohexadien-3-yl)phosphine Oxides // *The Journal of Organic Chemistry*, **2012**, 77 (4), 1991–2000.
1266. M. Peer, J. C. de Jong, M. Kiefer, T. Langer, H. Rieck, H. Schell, P. Sennhenn, J. Sprinz, H. Steinhausen, B. Wiese, G. Helmchen, Preparation of chiral phosphorus, sulfur and selenium containing 2-aryloxazolines // *Tetrahedron*, **1996**, 52 (21), 7547–7583.
1267. H. Nakano, Y. Suzuki, C. Kabuto, R. Fujita, H. Hongo, Chiral Phosphinooxathiane Ligands for Catalytic Asymmetric Diels–Alder Reaction // *The Journal of Organic Chemistry*, **2002**, 67 (14), 5011–5014.

1268. K. Matsumura, H. Shimizu, T. Saito, H. Kumobayashi, Synthesis and Application of Chiral Phospholane Ligands Bearing a Sterically and Electrically Adjustable Moiety // *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2003**, 345 (12), 180–184.
1269. M. Hatano, T. Miyamoto, K. Ishihara, Highly Active Chiral Phosphoramidate–Zn(II) Complexes as Conjugate Acid–Base Catalysts for Enantioselective Organozinc Addition to Ketones // *Organic Letters*, **2007**, 9 (22), 4535–4538.
1270. Patent US 20140088303, **2012**, K. Ishihara, M. Hatano, T. Miyamoto, *Phosphoroamide compounds, and preparation of optically active alcohol using the same*.
1271. Patent WO 2009110609, **2009**, K. Ishihara, M. Hatano, *Method for producing chiral phosphinamide compound, method for producing complex, and method for producing optically active alcohol*.
1272. Patent US 20110077418, **2011**, S. Saaby, I. Winckelmann, K. Sondergaard, X. Liang, Y. Ke, X. Wang, J. Ye, *Process for the hydrogenation of imines*.
1273. M. Hatano, T. Mizuno, K. Ishihara, Catalytic enantioselective synthesis of sterically demanding alcohols using di(2°-alkyl)zinc prepared by the refined Charette's method // *Chemical Communications*, **2010**, 46 (30), 5443–5445.
1274. V. Quint, F. Morlet-Savary, J.-F. Lohier, J. Lalevée, A.-C. Gaumont, S. Lakhdar, Metal-Free, Visible Light-Photocatalyzed Synthesis of Benzo[b]phosphole Oxides: Synthetic and Mechanistic Investigations // *Journal of the American Chemical Society*, **2016**, 138 (23), 7436–7441.
1275. T. Seitz, A. Muth, G. Huttner, Der kürzeste Weg zu C1-symmetrischen, chiralen tripod-Liganden mit Neopentan-Grundgerüst / The Shortest Way to C1-Symmetrical, Chiral Tripod Ligands with Neopentane Backbone // *Zeitschrift für Naturforschung B*, **1995**, 50 (7), 1045–1049.
1276. A. Muth, O. Walter, G. Huttner, A. Asam, L. Zsolnai, C. Emmerich, Eine einfache synthese von tripod-liganden H₃CC(CH₂Ph)₂: Anwendungsbreite und komplexchemie // *Journal of Organometallic Chemistry*, **1994**, 468 (1–2), 149–163.
1277. EP 1318155, **2003**, K. Matsumura, T. Saito, *Preparation of novel asymmetric phosphine ligand as a cocatalyst for asymmetric hydrogenation*.
1278. C. F. Hobbs, W. S. Knowles, Asymmetric hydroformylation of vinyl acetate with DIOP-type ligands // *The Journal of Organic Chemistry*, **1981**, 46 (22), 4422–4427.
1279. M. Hatano, T. Mizuno, K. Ishihara, A Concise Synthesis of (S)-(+)-Ginnol Based on Catalytic Enantioselective Addition of Commercially Unavailable Di(n-alkyl)zinc to Aldehydes and Ketones // *Synlett*, **2010**, 2010 (13), 2024–2028.

1280. M. Hatano, R. Gouzu, T. Mizuno, H. Abe, T. Yamada, K. Ishihara, Catalytic enantioselective alkyl and aryl addition to aldehydes and ketones with organozinc reagents derived from alkyl Grignard reagents or arylboronic acids // *Catalysis Science & Technology*, **2011**, 1 (7), 1149–1158.
1281. M. Hatano, T. Mizuno, K. Ishihara, Commercially available neat organozincs as highly reactive reagents for catalytic enantioselective addition to ketones and aldehydes under solvent free conditions // *Tetrahedron*, **2011**, 67 (24), 4417–4424.
1282. A. Döhring, V. R. Jensen, P. W. Jolly, W. Thiel, J. C. Weber, Donor-Ligand-Substituted Cyclopentadienylchromium(III) Complexes: A New Class of Alkene Polymerization Catalyst. 2. Phosphinoalkyl-Substituted Systems // *Organometallics*, **2001**, 20 (11), 2234–2245.
1283. I. Cano, A. M. Chapman, A. Urakawa, P. W. N. M. van Leeuwen, Air-Stable Gold Nanoparticles Ligated by Secondary Phosphine Oxides for the Chemoselective Hydrogenation of Aldehydes. Crucial Role of the Ligand // *Journal of the American Chemical Society*, **2014**, 136 (6), 2520–2528.
1284. I. Cano, M. A. Huertos, A. M. Chapman, G. Buntkowsky, T. Gutmann, P. B. Groszewicz, P. W. N. M. van Leeuwen, Air-Stable Gold Nanoparticles Ligated by Secondary Phosphine Oxides as Catalyst for the Chemoselective Hydrogenation of Substituted Aldehydes: a Remarkable Ligand Effect // *Journal of the American Chemical Society*, **2015**, 137 (24), 7718–7727.
1285. R. Meijboom, trans-Carbonylchloridobis[tris(naphthalen-1-yl)phosphane-κP]rhodium(I) acetone trisolvate // *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, **2011**, 67 (10), m1438–m1438.
1286. H. Ogutu, R. Meijboom, (Acetylacetonato-κ²O,O')carbonyl[tris(naphthalen-1-yl)phosphane-κP]rhodium(I) acetone hemisolvate // *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, **2012**, 68 (4), m394–m394.
1287. E. Hobbollahi, M. List, G. Redhammer, M. Zabel, U. Monkowius, Structural and photophysical characterization of gold(I) complexes bearing naphthyl chromophores // *Inorganic Chemistry Communications*, **2016**, 65, 24–27.
1288. Patent US 20050176987, **2005**, L. Goossen, *Process for the preparation of vinyl, aryl and heteroaryl substituted acetic acids via palladium catalyzed coupling of boronic acids with α-halo or α-pseudohalo acetic acids.*
1289. J. Jacq, B. Bessières, C. Einhorn, J. Einhorn, Regiospecific synthesis of functionalised 1,3-diarylisobenzofurans via palladium- and rhodium-catalysed reaction of boronic acids with o-acylbenzaldehydes under thermal or microwave activation // *Organic & Biomolecular Chemistry*, **2010**, 8 (21), 4927–4933.

1290. Z. Ye, P. Qian, G. Lv, F. Luo, J. Cheng, Palladium-Catalyzed Cascade Aryl Addition/Intramolecular Lactonization of Phthalaldehyde To Access 3-Aryl- and Alkenylphthalides // *The Journal of Organic Chemistry*, **2010**, 75 (17), 6043–6045.
1291. L.-L. Cao, X.-N. Li, F.-Y. Meng, G.-F. Jiang, Pd-catalyzed addition of boronic acids to vinylogous imines: a convenient approach to 3-sec-alkyl substituted indoles // *Tetrahedron Letters*, **2012**, 53 (30), 3873–3875.
1292. M. Schlosser, ed., *Organometallics in Synthesis: Third Manual*, John Wiley&Sons, **2013**.
1293. J. Tang, L. J. Gooßen, Arylalkene Synthesis via Decarboxylative Cross-Coupling of Alkenyl Halides // *Organic Letters*, **2014**, 16 (10), 2664–2667.
1294. H. Zhao, M. Cheng, T. Zhang, M. Cai, Recyclable and reusable Pd(OAc)₂/P(1-Nap)₃/[bmim][PF₆]/H₂O system for the addition of arylboronic acids to aldehydes // *Journal of Organometallic Chemistry*, **2015**, 777, 50–56.
1295. US 4133966, **1979**, W. R. Pretzer, T. P. Kobylinski, J. E. Bozik, *Selective formation of ethanol from methanol, hydrogen and carbon monoxide*.
1296. A. A. Dabbawala, D. U. Parmar, H. C. Bajaj, R. V. Jasra, Monodentate bulky trinaphthylphosphine as ligand in Rh, Co and Ru catalyzed hydroformylation of 1-hexene // *Indian Journal of Chemistry*, **2011**, 50A, 27–32.
1297. A. A. Dabbawala, H. C. Bajaj, G. V. S. Rao, S. H. R. Abdi, Regioselective hydroformylation of vinyl acetate catalyzed by rhodium complex of naphthyl-based monodentate bulky phosphine and phosphite ligands // *Applied Catalysis A: General*, **2012**, 419–420, 185–193.
1298. L. Greb, P. Oña-Burgos, B. Schirmer, S. Grimme, D. W. Stephan, J. Paradies, Metal-free Catalytic Olefin Hydrogenation: Low-Temperature H₂ Activation by Frustrated Lewis Pairs // *Angewandte Chemie International Edition*, **2012**, 51 (40), 10164–10168.
1299. C. Nieto-Oberhuber, S. López, A. M. Echavarren, Intramolecular [4 + 2] Cycloadditions of 1,3-Enynes or Arylalkynes with Alkenes with Highly Reactive Cationic Phosphine Au(I) Complexes // *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, 127 (17), 6178–6179.
1300. Y. Unoh, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, Synthesis of highly substituted isocoumarins by rhodium-catalyzed annulation of readily available benzoic acids // *Tetrahedron*, **2013**, 69 (22), 4454–4458.
1301. K. Issleib, H. Völker, Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, IX: Zur Darstellung von Alkali-phosphiden aus tert. Phosphinen // *Chemische Berichte*, **1961**, 94 (2), 392–397.
1302. P. C. Crofts, I. M. Downie, K. Williamson, 243. The reaction of pyrophosphoryl chloride with grignard reagents // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, **1964**, 1240–1244.

1303. R. A. Strecker, J. L. Snead, G. P. Sollott, Chemiluminescence of lithium phosphides // *Journal of the American Chemical Society*, **1973**, 95 (1), 210–214.
1304. R. S. Tewari, R. J. Shukla, ХИМИЯ ФОС // *ЖОХ*, **1973**, 43, 997.
1305. P. H. M. Budzelaar, J. A. van Doorn, N. Meijboom, Reductive cleavage of the carbon-phosphorus bond with alkali metals. I. Cleavage of functionalised triphenylphosphines; formation of secondary and primary phosphines // *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, **1991**, 110 (10), 420–432.
1306. Patent EP 1626052, **2006**, M. Yamano, M. Goto, M. Yamada, *Process for production of phosphine-borane complexes*.
1307. X. Huang, Y. Wei, T. Zhou, Y. Qin, K. Gao, X. Ding, Synthesis of tetrakis (hydroxymethyl) phosphonium chloride by high-concentration phosphine in industrial off-gas // *Water Science and Technology*, **2013**, 68 (2), 342–347.
1308. J.-L. Montchamp, Recent advances in phosphorus-carbon bond formation: synthesis of H-phosphinic acid derivatives from hypophosphorous compounds // *Journal of Organometallic Chemistry*, **2005**, 690 (10), 2388–2406.
1309. J.-L. Montchamp, Phosphinate Chemistry in the 21st Century. A Viable Alternative to the Use of Phosphorus Trichloride in Organophosphorus Synthesis // *Accounts of Chemical Research*, **2014**, 47 (1), 77–87.
1310. J. S. Bradshaw, R. H. Hales, Reaction of bromonaphthalene with potassium tert-butoxide and tert-butyl alcohol in dimethyl sulfoxide // *The Journal of Organic Chemistry*, **1971**, 36 (2), 318–322.
1311. I. Rosca, D. Sutiman, M. Vizitiu, D. Sibiescu, A. Cailean, L. Oprea, Coordination polymers of Fe(III) with ligands derived from dinaphthyl-, dinaphthylthio- and dinaphthylthiophosphinic acids // *Journal of the Serbian Chemical Society*, **2002**, 67 (8–9), 617–624.
1312. I. Rosca, L. Oprea, D. Sutiman, A. Cailean, E. Neagu, M. Vizitiu, D. Sibiescu, G. Apostolescu, Syntheses and Study of Some New Coordination Polymers Mn (II) with Semiconductor Properties // *Ferroelectrics*, **2003**, 294 (1), 155–164.
1313. G. Wang, B. Xiong, C. Zhou, Y. Liu, W. Xu, C. A. Yang, K. W. Tang, W. Y. Wong, Copper-Catalyzed Diphenylation of P(O)-OH Bonds with Cyclic Diaryliodonium Salts // *Chemistry – An Asian Journal*, **2019**, 14 (23), 4365–4374.
1314. Patent CN 109369716, **2019**, C. Wen, K. Zhang, Q. Chen, Y. Huo, Z. Du, *Aryl phosphine oxide compound and synthesis method and application thereof*.

1315. Patent CN 107602609, **2018**, B. W. Xiong, Gang; Tang, Kewen; Zhang, Panliang; Liu, Yu; Xu, Weifeng, *Method for preparing organic phosphinate compound from P(O)-OH compound and methyl-substituted aromatic hydrocarbon*.
1316. B. Xiong, G. Wang, C. Zhou, Y. Liu, P. Zhang, K. Tang, Bu₄NI-Catalyzed Dehydrogenative Coupling of Diaryl Phosphinic Acids with C(sp³)-H Bonds of Arenes // *The Journal of Organic Chemistry*, **2018**, 83 (2), 993-999.
1317. Patent JP 2015218125, S. Saito, M. Hirasa, S. Sakamoto, *Preparation of aluminum phthalocyanine complex with 1-naphthylphosphite and 1-naphthylphosphate*.
1318. Y. Park, J. Seo, S. Park, E. J. Yoo, P. H. Lee, Rhodium-Catalyzed Oxidative C-H Activation/Cyclization for the Synthesis of Phosphaisocoumarins and Phosphorous 2-Pyrones // *Chemistry - A European Journal*, **2013**, 19 (48), 16461-16468.
1319. Y. Park, I. Jeon, S. Shin, J. Min, P. H. Lee, Ruthenium-Catalyzed C-H Activation/Cyclization for the Synthesis of Phosphaisocoumarins // *The Journal of Organic Chemistry*, **2013**, 78 (20), 10209-10220.
1320. Dimethyl Sulfoxide Technical Bulletin *Journal*, **2007**, 102B.
1321. S. Hoz, J. F. Bunnett, A quantitative study of the photostimulated reaction of iodobenzene with diethyl phosphite ion // *Journal of the American Chemical Society*, **1977**, 99 (14), 4690-4699.
1322. J. F. Bunnett, Aromatic substitution by the SRN1 mechanism // *Accounts of Chemical Research*, **2002**, 11 (11), 413-420.
1323. J.-M. Savéant, *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry: An Electrochemical Approach to Electron Transfer Chemistry*, Wiley, New Jersey, 2006.
1324. A. Studer, D. P. Curran, The electron is a catalyst // *Nature Chemistry*, **2014**, 6 (9), 765-773.
1325. Y. Yoshimi, A. Ishise, H. Oda, Y. Moriguchi, H. Kanezaki, Y. Nakaya, K. Katsuno, T. Itou, S. Inagaki, T. Morita, M. Hatanaka, Hydroxide ion as electron source for photochemical Birch-type reduction and photodehalogenation // *Tetrahedron Letters*, **2008**, 49 (21), 3400-3404.
1326. P. Herring, L. Khachatryan, S. Lomnicki, B. Dellinger, Paramagnetic centers in particulate formed from the oxidative pyrolysis of 1-methylnaphthalene in the presence of Fe(III)2O₃ nanoparticles // *Combustion and Flame*, **2013**, 160 (12), 2996-3003.
1327. K. Rousée, X. Pannecoucke, A.-C. Gaumont, J.-F. Lohier, F. Morlet-Savary, J. Lalevée, J.-P. Bouillon, S. Couve-Bonnaire, S. Lakhdar, Transition metal-free stereospecific access to (E)-(1-fluoro-2-arylvinyl)phosphine borane complexes // *Chemical Communications*, **2017**, 53 (12), 2048-2051.

1328. A. Studer, D. P. Curran, Organocatalysis and C–H Activation Meet Radical- and Electron-Transfer Reactions // *Angewandte Chemie International Edition*, **2011**, 50 (22), 5018–5022.
1329. M. E. Budén, J. F. Guastavino, R. A. Rossi, Room-Temperature Photoinduced Direct C–H-Arylation via Base-Promoted Homolytic Aromatic Substitution // *Organic Letters*, **2013**, 15 (6), 1174–1177.
1330. Z. Xu, L. Gao, L. Wang, M. Gong, W. Wang, R. Yuan, Visible Light Photoredox Catalyzed Biaryl Synthesis Using Nitrogen Heterocycles as Promoter // *ACS Catalysis*, **2014**, 5 (1), 45–50.
1331. B. A. Trofimov, S. N. Arbuzova, A. G. Mal'kina, N. K. Gusarova, S. F. Malysheva, M. V. Nikitin, T. I. Vakul'skaya, Addition of secondary phosphines to phenylcyanoacetylene as a route to functional phosphines // *Mendeleev Communications*, **1999**, 9 (4), 163–164.
1332. N. K. Gusarova, S. I. Shaikhudinova, S. N. Arbuzova, T. I. Vakul'skaya, B. G. Sukhov, L. M. Sinegovskaya, M. V. Nikitin, A. G. Mal'kina, N. A. Chernysheva, B. A. Trofimov, Regio- and stereospecific addition of phosphines to cyanoacetylenes // *Tetrahedron*, **2003**, 59 (26), 4789–4794.
1333. A. I. Govdi, S. F. Vasilevsky, S. F. Malysheva, O. N. Kazheva, O. A. Dyachenko, V. A. Kuimov, Tri(1-naphthyl)phosphine as a ligand in palladium-free Sonogashira cross-coupling of arylhalogenides with acetylenes // *Heteroatom Chemistry*, **2018**, 29 (4), e21443.
1334. 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, A new access to tri(1-naphthyl)phosphine and its catalytically active palladacycles and luminescent Cu(I) complex // *Inorganic Chemistry Communications*, **2017**, 86, 94–97.
1335. D. G. Hewitt, Six-membered Rings with One Phosphorus Atom in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, eds. A. R. Katritzky, C. W. Rees and E. F. V. Scriven, Pergamon Press, Oxford, 1996, vol. 5, ch. 12, pp. 639–668.
1336. M. J. Gallagher, Six-membered rings: Phosphanes, Dihydro- and Tetrahydro-phosphanes in *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry*, ed. F. Mathey, Elsevier, Oxford, 2001, vol. 5.1, pp. 463–483.
1337. G. L. Edwards, M. Balasubramanian, R. Murugan, Six-membered Rings with One Phosphorus Atom in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, eds. A. R. Katritzky, C. A. Ramsden, E. F. V. Scriven and R. J. K. Taylor, Elsevier, 2008, vol. 7, ch. 12, pp. 1003–1037.
1338. Patent US 20040016363, **2004**, A. W. Phelps, J. A. Sturgill, *Corrosion-inhibiting zinc-alloy coating on steel or cast iron*.

1339. Patent JP 2009029857, **2009**, M. Miyagi, H. Yanai, Y. Soneta, *Onium cation borate-based antistatic agents, their resin compositions, coating solutions, coated films, moldings, and manufacture of the moldings, etc.*
1340. Patent JP 63305508, **1988**, T. Morimoto, K. Hiratsuka, Y. Sanada, H. Ariga, *Electric double-layer capacitor with high-temperature stability.*
1341. Patent WO 2010104047, **2010**, T. Hatakeyama, S. Hashimoto, M. Nakamura, *Preparation of polycyclic aromatic compounds as organic electroluminescent materials.*
1342. Patent CN 103183711, **2013**, Y. Qiu, H. Fan, J. Li, Y. Li, *Diarylamine or triarylamine substituted phosphinoxy triphenylene compound, its intermediate and preparation method and application.*
1343. Patent EP 2145936, **2010**, H. J. Lee, Y. J. Cho, H. J. Kwon, B. O. Kim, S. M. Kim, S. S. Yoon, *Fluorene and pyrene derivatives and organic electroluminescent devices and solar cells using them.*
1344. I. P. Beletskaya, M. M. Kabachnik, Catalytic synthesis and transformations of organophosphorus compounds // *Mendeleev Communications*, **2008**, 18 (3), 113–120.
1345. D. A. Tatarinov, V. F. Mironov, E. N. Varaksina, D. B. Krivolapov, I. A. Litvinov, R. Z. Musin, B. I. Buzykin, A. I. Konovalov, Unusual reaction of 8-chloro-2-cyclohexyl-4-phenylbenzo[e]-1,2-oxaphosphinine-2-oxide with tetramethylenebis(magnesium bromide) // *Mendeleev Communications*, **2008**, 18 (3), 147–149.
1346. A. A. Zagidullin, I. A. Bezkishko, V. A. Miluykov, O. G. Sinyashin, Phospholes – Development and Recent Advances // *Mendeleev Communications*, **2013**, 23 (3), 117–130.
1347. L. K. Dil'mukhametova, T. y. V. Tyumkina, V. A. D'yakonov, U. M. Dzhemilev, Zirconium-catalyzed cycloalumination of alkenes in the one-pot synthesis of 3-substituted 1H-phospholane oxides // *Mendeleev Communications*, **2017**, 27 (1), 23–25.
1348. I. L. Odinets, N. M. Vinogradova, O. I. Artyushin, P. V. Petrovskii, K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, T. A. Mastryukova, Synthesis and stereochemical features of 2-oxo-3-cyano-1,2-thiaphosphorinanes // *Mendeleev Communications*, **1999**, 9 (4), 158–160.
1349. I. O. Nasibullin, A. V. Nemtarev, V. F. Mironov, A convenient synthesis of 8,8'-spirobi(chromano-1,2-oxaphosphinine) derivatives // *Mendeleev Communications*, **2017**, 27 (2), 131–133.
1350. M. Stankevič, A. Włodarczyk, M. Jaklińska, R. Parcheta, K. M. Pietrusiewicz, Sodium in liquid ammonia—a versatile tool in modifications of arylphosphine oxides // *Tetrahedron*, **2011**, 67 (45), 8671–8678.

1351. W.-L. Duan, Y.-R. Chen, Palladium-Catalyzed Intramolecular Direct Arylation for Phosphorus Heterocycle Synthesis // *Synthesis*, **2014**, 46 (08), 1067–1072.
1352. K. Włodarczyk, M. Stankevič, Intramolecular cationic cyclization of β -hydroxyalkylphosphine oxides—a route towards the benzophosphorinane core // *Tetrahedron*, **2016**, 72 (33), 5074–5090.
1353. K. Włodarczyk, P. Borowski, M. Drach, M. Stankevič, Cyclization of β -hydroxyalkylphosphine oxides – Mechanism elucidation using experimental and DFT methods // *Tetrahedron*, **2017**, 73 (3), 239–251.
1354. Б. А. Трофимов, С. И. Шайхудинова, Н. К. Гусарова, С. Ф. Малышева, В. И. Дмитриев, 1-(4-Пентенил)фосфоринан-1-оксид из красного фосфора и 1,5-дибромпентана // *Журнал общей химии*, **1992**, 62 (3), 699–700.
1355. M. G. Voronkov, V. Dmitriev, S. Shaikhudinova, N. Gusarova, B. Trofimov, Reaction of phosphorus red with alpha,omega-dihaloalkanes under phase-transfer conditions // *Phosphorus and Sulfur and the Related Elements*, **1996**, 111 (1-4), 173.
1356. S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, N. A. Belogorlova, A. O. Sutyryna, A. I. Albanov, B. G. Sukhov, V. A. Kuimov, Y. I. Litvintsev, B. A. Trofimov, Phosphorus halide free synthesis of 1,2,3,4-tetrahydroisophosphinoline 2-oxides // *Mendeleev Communications*, **2018**, 28 (1), 29–30.
1357. B. P. Nell, D. R. Tyler, Synthesis, reactivity, and coordination chemistry of secondary phosphines // *Coordination Chemistry Reviews*, **2014**, 279, 23–42.
1358. L. D. Quin, *A Guide to Organophosphorus Chemistry*, Wiley-VCH, 2000.
1359. P. J. Murphy, ed., *Organophosphorus Reagents: A Practical Approach in Chemistry*, Oxford University Press, **2004**.
1360. "Tri(1-naphthyl)phosphine", in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, (H. Wu, J. Chen), Wiley-VCH, **2009**.
1361. J. Desroches, A. Tremblay, J.-F. Paquin, Racemic and enantioselective metal-catalyzed synthesis of SF₅-containing diarylmethanols // *Organic & Biomolecular Chemistry*, **2016**, 14 (37), 8764–8780.
1362. I. Ntai, V. V. Phelan, B. O. Bachmann, Phosphonopeptide K-26 biosynthetic intermediates in *Astrosporangium hypotensionis* // *Chemical Communications*, **2006** (43), 4518.
1363. Y. Terao, M. Nomoto, T. Satoh, M. Miura, M. Nomura, Palladium-Catalyzed Dehydroarylation of Triarylmethanols and Their Coupling with Unsaturated Compounds Accompanied by C–C Bond Cleavage // *The Journal of Organic Chemistry*, **2004**, 69 (20), 6942–6944.
1364. J. Hu, B. Gao, L. Li, C. Ni, J. Hu, Palladium-Catalyzed Monofluoromethylation of Arylboronic Esters with Fluoromethyl Iodide // *Organic Letters*, **2015**, 17 (12), 3086–3089.

1365. M. T. Reetz, G. Mehler, Mixtures of chiral and achiral monodentate ligands in asymmetric Rh-catalyzed olefin hydrogenation: reversal of enantioselectivity // *Tetrahedron Letters*, **2003**, 44 (24), 4593-4596.
1366. M. T. Reetz, H. Guo, Mixtures of monodentate P-ligands as a means to control the diastereoselectivity in Rh-catalyzed hydrogenation of chiral alkenes // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, **2005**, 1 (3), doi:10.1186/1860-5397-1181-1183.
1367. A. A. Dabbawala, R. V. Jasra, H. C. Bajaj, Selective hydroformylation of 1-hexene to branched aldehydes using rhodium complex of modified bulky phosphine and phosphite ligands // *Catalysis Communications*, **2011**, 12 (6), 403-407.
1368. G. Onodera, R. Hachisuka, T. Noguchi, H. Miura, T. Hashimoto, R. Takeuchi, Stereoselective synthesis of either (E)- or (Z)-silyl enol ether from the same acyclic α,β -unsaturated ketone using cationic rhodium complex-catalyzed 1,4-hydrosilylation // *Tetrahedron Letters*, **2014**, 55 (2), 310-313.
1369. W. L. Davis, A. Muller, Di- μ -chlorido-bis({8-[bis(naphthalen-1-yl)phosphanyl]naphthalen-1-yl- κ^2 C1,P})palladium(II) dichloromethane disolvate // *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, **2012**, 68 (12), m1565-m1566.
1370. J. Dupont, M. Pfeffer, eds., *Palladacycles: Synthesis, Characterization and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
1371. C. Nájera, Oxime-Derived Palladacycles: Applications in Catalysis // *ChemCatChem*, **2016**, 8 (11), 1865-1881.
1372. W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, K. Öfele, C. Broßmer, M. Beller, H. Fischer, Facile catalytic coupling of aryl bromides with terminal alkynes by phosphapalladacycles // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **1996**, 108 (2), 51-56.
1373. C. S. Consorti, F. R. Flores, F. Rominger, J. Dupont, A Simple and Efficient Copper-Free Catalytic System Based on a Palladacycle for the Arylation of Alkynes // *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2006**, 348 (1-2), 133-141.
1374. F. Yang, X. Cui, Y.-n. Li, J. Zhang, G.-r. Ren, Y. Wu, Cyclopalladated ferrocenylienes: efficient catalysts for homocoupling and Sonogashira reaction of terminal alkynes // *Tetrahedron*, **2007**, 63 (9), 1963-1969.
1375. E. Buxaderas, D. A. Alonso, C. Nájera, Copper-Free Oxime-Palladacycle-Catalyzed Sonogashira Alkynylation of Deactivated Aryl Bromides and Chlorides in Water under Microwave Irradiation // *European Journal of Organic Chemistry*, **2013**, 2013 (26), 5864-5870.

1376. A. Mentès, R. D. W. Kemmitt, J. Fawcett, D. R. Russell, The synthesis and Crystal Structures of di- μ -dichloro-bis{[N,N-dimethylaminobenzyl-C1,N]dipalladium(II)} and of the Cocrystals of {chloro-(triphenylphosphino)-bis[N,N-dimethylaminobenzyl-C1,N]palladium(II)} and {trans-bis(triphenylphosphino)-chloro-[N,N-dimethylaminobenzyl-C]palladium(II)} // *Journal of Molecular Structure*, **2004**, 693 (1-3), 241-246.
1377. C. López, R. Bosque, X. Solans, M. Font-Bardia, Influence of the electronic effects of phosphine ligands upon the properties of cyclopalladated complexes containing a σ (Pd—Csp², ferrocene) bond X-Ray crystal structures of [Pd{(η^5 -C₅H₅)Fe[(η^5 -C₅H₃)C(Me) ξ N(C₆H₄-4-Me)]}Cl(PPh₃)] and [Pd{(η^5 -C₅H₅)Fe[(η^5 -C₅H₃)CH₂NMe₂]}Cl(PPh₃)] // *New Journal of Chemistry*, **1998**, 22 (9), 977-982.
1378. H.-X. Wang, H.-F. Wu, R.-Q. Gao, X.-L. Yang, L. Wan, W.-Q. Zhang, R. Jin, Synthesis, characterization of cyclopalladated ferrocenylamines possessing both central and planar chirality: The crystal structure of (RC,RN,RP)- σ -Pd[(η^5 -C₅H₅)Fe(η^5 -C₅H₃CH₂N(CH₃)CHCH₃C₆H₅)]Cl(PPh₃) · 1/2H₂O // *Inorganic Chemistry Communications*, **2006**, 9 (12), 1235-1238.
1379. R. K. Gujadhur, C. G. Bates, D. Venkataraman, Formation of Aryl-Nitrogen, Aryl-Oxygen, and Aryl-Carbon Bonds Using Well-Defined Copper(I)-Based Catalysts // *Organic Letters*, **2001**, 3 (26), 4315-4317.
1380. A. Fazal, S. Al-Fayez, L. H. Abdel-Rahman, Z. S. Seddigi, A. R. Al-Arfaj, B. E. Ali, M. A. Dastageer, M. A. Gondal, M. Fettouhi, Mixed-ligand complexes of copper(I) with diimines and phosphines: Effective catalysts for the coupling of phenylacetylene with halobenzene // *Polyhedron*, **2009**, 28 (18), 4072-4076.
1381. G. Evano, N. Blanchard, eds., *Copper-Mediated Cross-Coupling Reactions*, Wiley-VCH, **2013**.
1382. R. Starosta, M. Puchalska, J. Cybińska, M. Barys, A. V. Mudring, Structures, electronic properties and solid state luminescence of Cu(I) iodide complexes with 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline and aliphatic aminomethylphosphines or triphenylphosphine // *Dalton Transactions*, **2011**, 40 (11), 2459.
1383. R. Starosta, U. K. Komarnicka, M. Puchalska, M. Barys, Solid state luminescence of copper(I) (pseudo)halide complexes with neocuproine and aminomethylphosphanes derived from morpholine and thiomorpholine // *New Journal of Chemistry*, **2012**, 36 (8), 1673-1683.
1384. R. Starosta, U. K. Komarnicka, M. Puchalska, Solid state luminescence of CuI and CuNCS complexes with phenanthrolines and a new tris (aminomethyl) phosphine derived from N-methyl-2-phenylethanamine // *Journal of Luminescence*, **2014**, 145, 430-437.

1385. R. Starosta, M. Florek, J. Król, M. Puchalska, A. Kochel, Copper(i) iodide complexes containing new aliphatic aminophosphine ligands and diimines—luminescent properties and antibacterial activity // *New Journal of Chemistry*, **2010**, 34 (7), 1441–1449.
1386. R. Starosta, K. Stokowa, M. Florek, J. Król, A. Chwiłkowska, J. Kulbacka, J. Saczko, J. Skała, M. Jeżowska-Bojczuk, Biological activity and structure dependent properties of cuprous iodide complexes with phenanthrolines and water soluble tris (aminomethyl) phosphanes // *Journal of Inorganic Biochemistry*, **2011**, 105 (8), 1102–1108.
1387. Q. H. Jin, X. L. Xin, C. J. Dong, H. J. Zhu, Iodo(1,10-phenanthroline-N,N')(triphenylphosphine)copper(I) // *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, **1998**, 54 (8), 1087–1089.
1388. A. Mitrofanov, M. Manowong, Y. Rousselin, S. Brandès, R. Guillard, A. Bessmertnykh-Lemeune, P. Chen, K. M. Kadish, N. Goulioukina, I. Beletskaya, Structural and Electrochemical Studies of Copper(I) Complexes with Diethoxyphosphoryl-1,10-phenanthrolines // *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2014**, 2014 (21), 3370–3386.
1389. М. И. Терехова, Ф. С. Петров, С. Ф. Василевский, В. Ф. Иванов, М. С. Шварцберг, Равновесная СН-кислотность арилацетиленов в диметилсульфоксиде // *Известия Академии наук. Серия химическая*, **1984** (4), 923–926.
1390. K. Okuro, M. Furuune, M. Enna, M. Miura, M. Nomura, Synthesis of aryl- and vinylacetylene derivatives by copper-catalyzed reaction of aryl and vinyl iodides with terminal alkynes // *The Journal of Organic Chemistry*, **1993**, 58 (17), 4716–4721.
1391. Y. N. Kotovshchikov, G. V. Latyshev, N. V. Lukashev, I. P. Beletskaya, Alkynylation of steroids via Pd-free Sonogashira coupling // *Organic & Biomolecular Chemistry*, **2015**, 13 (19), 5542–5555.
1392. K. Okuro, M. Furuune, M. Miura, M. Nomura, Copper-catalyzed coupling reaction of aryl and vinyl halides with terminal alkynes // *Tetrahedron Letters*, **1992**, 33 (37), 5363–5364.
1393. Z.-L. Wang, L. Zhao, M.-X. Wang, Construction of Aryl–Alkynyl Bond from Copper-Mediated Arene–Alkyne and Aryl Iodide–Alkyne Cross-Coupling Reactions: A Common Aryl–Cu(III) Intermediate in Arene C–H Activation and Castro–Stephens Reaction // *Organic Letters*, **2012**, 14 (6), 1472–1475.
1394. M. Rovira, M. Font, F. Acuña-Parés, T. Parella, J. M. Luis, J. Lloret-Fillol, X. Ribas, Aryl–Copper(III)–Acetylides as Key Intermediates in C sp²–C sp Model Couplings under Mild Conditions // *Chemistry – A European Journal*, **2014**, 20 (32), 10005–10010.

1395. R. D. Stephens, C. E. Castro, The Substitution of Aryl Iodides with Cuprous Acetylides. A Synthesis of Tolanes and Heterocyclics1 // *The Journal of Organic Chemistry*, **1963**, 28 (12), 3313-3315.
1396. C. Silvestru, I. Haiduc, Structural patterns in inorganic and organoantimony derivatives of oxo- and thiodiorganophosphorus ligands // *Coordination Chemistry Reviews*, **1996**, 147, 117-146.
1397. R. C. Mehrotra, G. Srivastava, B. P. S. Chauhan, Dialkyldithiophosphate derivatives of non-transition elements // *Coordination Chemistry Reviews*, **1984**, 55 (3), 207-259.
1398. H. P. S. Chauhan, Chemistry of diorganodithiophosphate (and phosphinate) derivatives with arsenic, antimony and bismuth // *Coordination Chemistry Reviews*, **1998**, 173 (1), 1-30.
1399. I. Haiduc, Thiophosphorus and related ligands in coordination, organometallic and supramolecular chemistry. A personal account // *Journal of Organometallic Chemistry*, **2001**, 623 (1-2), 29-42.
1400. I. Haiduc, Reactions of bis(thiophosphoryl)disulfanes and bis(thiophosphinyl)disulfanes with metal species: an alternative, convenient route to metal complex and organometallic dithiophosphates and dithiophosphinates // *Coordination Chemistry Reviews*, **2002**, 224 (1-2), 151-170.
1401. S. M. Bulatovic, *Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice*, Elsevier, 1 edn., 2007.
1402. V. A. Chanturia, T. A. Ivanova, E. V. Koporulina, Interaction of sodium diisobutyl dithiophosphinate and platinum in aqueous solutions and on sulphide surface // *Journal of Mining Science*, **2009**, 45 (2), 164-172.
1403. R. Davies, Chalcogen-Phosphorus (and Heavier Congeners) Chemistry in *Handbook of Chalcogen Chemistry: New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium*, ed. F. A. Devillanova, RSC, Cambridge, 2007, ch. 5, pp. 286-343.
1404. R. Davies, L. Patel, Chalcogen-Phosphorus (and Heavier Congener) Compounds in *Handbook of Chalcogen Chemistry: New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium*, eds. F. A. Devillanova and W.-W. du Mont, RSC, Dorchester, 2 edn., 2013, vol. 1, ch. 5, pp. 238-306.
1405. A. Bhattacharyya, T. K. Ghanty, P. K. Mohapatra, V. K. Manchanda, Selective Americium(III) Complexation by Dithiophosphinates: A Density Functional Theoretical Validation for Covalent Interactions Responsible for Unusual Separation Behavior from Trivalent Lanthanides // *Inorganic Chemistry*, **2011**, 50 (9), 3913-3921.
1406. A. V. Artem'ev, S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, N. A. Belogorlova, S. V. Fedorov, B. V. Timokhin, V. I. Smirnov, B. A. Trofimov, Novel quinine, lupinine, and anabesine derivatives

- containing dithiophosphinate groups // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, **2012**, 48 (3), 448–452.
1407. S. R. Daly, J. M. Keith, E. R. Batista, K. S. Boland, S. A. Kozimor, R. L. Martin, B. L. Scott, Probing Ni[S₂PR₂]₂ Electronic Structure to Generate Insight Relevant to Minor Actinide Extraction Chemistry // *Inorganic Chemistry*, **2012**, 51 (14), 7551–7560.
1408. S. R. Daly, J. R. Klaehn, K. S. Boland, S. A. Kozimor, M. M. MacInnes, D. R. Peterman, B. L. Scott, NMR spectroscopy and structural characterization of dithiophosphinate ligands relevant to minor actinide extraction processes // *Dalton Trans.*, **2012**, 41 (7), 2163–2175.
1409. R. S. Dhayal, J.-H. Liao, Y.-R. Lin, P.-K. Liao, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, C. W. Liu, A Nanospheric Polyhydrido Copper Cluster of Elongated Triangular Orthobicupola Array: Liberation of H₂ from Solar Energy // *Journal of the American Chemical Society*, **2013**, 135 (12), 4704–4707.
1410. J.-H. Liao, C. Latouche, B. Li, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, C. W. Liu, A Twelve-Coordinated Iodide in a Cuboctahedral Silver(I) Skeleton // *Inorganic Chemistry*, **2014**, 53 (4), 2260–2267.
1411. T. Lobana, J. Wang, C. Liu, Recent advances in the coordination chemistry of diselenophosphates and allied ligands // *Coordination Chemistry Reviews*, **2007**, 251 (1–2), 91–110.
1412. A. V. Artem'ev, N. K. Gusarova, S. F. Malysheva, B. A. Trofimov, Diselenophosphinates. Synthesis and Applications // *Organic Preparations and Procedures International*, **2011**, 43 (5), 381–449.
1413. D. Fan, M. Afzaal, M. A. Mallik, C. Q. Nguyen, P. O'Brien, P. J. Thomas, Using coordination chemistry to develop new routes to semiconductor and other materials // *Coordination Chemistry Reviews*, **2007**, 251 (13–14), 1878–1888.
1414. M. A. Malik, M. Afzaal, P. O'Brien, Precursor Chemistry for Main Group Elements in Semiconducting Materials // *Chemical Reviews*, **2010**, 110 (7), 4417–4446.
1415. B. Trofimov, A. Artem'ev, N. Chernysheva, N. Gusarova, S. Malysheva, S. Yas'ko, A. Albanov, An Efficient and General Synthesis of Se-Esters of Diselenophosphinic Acids via Reaction of Alkali Metal Diselenophosphinates with Organic Halides // *Synthesis*, **2011**, 2011 (08), 1309–1313.
1416. A. V. Artem'ev, S. F. Malysheva, B. G. Sukhov, N. A. Belogorlova, Y. V. Gatilov, V. I. Mamatyuk, N. K. Gusarova, Unexpected redox reaction of alkali metal diselenophosphinates with elemental iodine // *Mendeleev Communications*, **2012**, 22 (1), 18–20.
1417. 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, Facile Self-Assembly Synthesis and Characterization of Diselenophosphinato Octanuclear CuI Clusters Inscribed in a Twelve-Vertex Selenium Polyhedron // *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2012**, 2012 (30), 4921–4929.

1418. C. Latouche, Y.-C. Lee, J.-H. Liao, E. Furet, J.-Y. Saillard, C. W. Liu, A. Boucekkine, Structure and Spectroscopic Properties of Gold(I) Diselenophosph(in)ate Complexes: A Joint Experimental and Theoretical Study // *Inorganic Chemistry*, **2012**, 51 (21), 11851-11859.
1419. M. B. Jones, A. J. Gaunt, J. C. Gordon, N. Kaltsoyannis, M. P. Neu, B. L. Scott, Uncovering f-element bonding differences and electronic structure in a series of 1 : 3 and 1 : 4 complexes with a diselenophosphinate ligand // *Chemical Science*, **2013**, 4 (3), 1189.
1420. Patent WO 2007102271, **2007**, Y. Hasegawa, T. Kawai, T. Adachi, *Nano-size EuSe crystal, and process for producing nano-size EuSe crystal*.
1421. T.-a. Adachi, A. Tanaka, Y. Hasegawa, T. Kawai, Preparation of EuSe nanoparticles from Eu(III) complex containing selenides // *Thin Solid Films*, **2008**, 516 (9), 2460-2462.
1422. W. Maneepprakorn, C. Q. Nguyen, M. A. Malik, P. O'Brien, J. Raftery, Synthesis of the nickel selenophosphinates [Ni(Se₂PR₂)₂] (R = iPr, tBu and Ph) and their use as single source precursors for the deposition of nickel phosphide or nickel selenide nanoparticles // *Dalton Transactions*, **2009** (12), 2103-2108.
1423. W. Maneepprakorn, M. A. Malik, P. O'Brien, The preparation of cobalt phosphide and cobalt chalcogenide (CoX, X = S, Se) nanoparticles from single source precursors // *Journal of Materials Chemistry*, **2010**, 20 (12), 2329-2335.
1424. A. L. Abdelhady, M. Afzaal, M. A. Malik, P. O'Brien, Flow reactor synthesis of CdSe, CdS, CdSe/CdS and CdSeS nanoparticles from single molecular precursor(s) // *Journal of Materials Chemistry*, **2011**, 21 (46), 18768-18775.
1425. S. N. Malik, S. Mahboob, N. Haider, M. A. Malik, P. O'Brien, A colloidal synthesis of CuInSe₂, CuGaSe₂ and CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ nanoparticles from diisopropyldiselenophosphinatometal precursors // *Nanoscale*, **2011**, 3 (12), 5132-5139.
1426. K. Yu, X. Liu, Q. Zeng, M. Yang, J. Ouyang, X. Wang, Y. Tao, The Formation Mechanism of Binary Semiconductor Nanomaterials: Shared by Single-Source and Dual-Source Precursor Approaches // *Angewandte Chemie International Edition*, **2013**, 52 (42), 11034-11039.
1427. T. A. Annan, R. Kumar, D. G. Tuck, Direct electrochemical synthesis and crystallographic characterization of metal diphenylphosphido and diphenylthiophosphinato compounds, and some derivatives // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **1991** (1), 11-18.
1428. R. P. Davies, M. G. Martinelli, Synthetic and Structural Studies of Lithium Complexes of Selenophosphorus Ligands // *Inorganic Chemistry*, **2002**, 41 (2), 348-352.
1429. R. P. Davies, C. V. Francis, A. P. S. Jurd, M. G. Martinelli, A. J. P. White, D. J. Williams, Coordination Chemistry of Diselenophosphinate Complexes: The X-ray Single-Crystal

- Structures of $[\text{K}(\text{Se}_2\text{PPh}_2)(\text{THF})_2]_2$ and $[\text{In}(\text{Se}_2\text{PPh}_2)_3]\cdot\text{L}$ (L = THF, PhMe) // *Inorganic Chemistry*, **2004**, 43 (16), 4802–4804.
1430. R. P. Davies, M. G. Martinelli, L. Patel, A. J. P. White, Facile Synthesis of Bis(dichalcogenophosphinate)s and a Remarkable $[\text{Li}_8(\text{OH})_6]^{2+}$ Polyhedron // *Inorganic Chemistry*, **2010**, 49 (10), 4626–4631.
1431. T. M. A. Al-Shboul, G. Volland, H. Görls, S. Kriech, M. Westerhausen, Oxidation Products of Calcium and Strontium Bis(diphenylphosphanide) // *Inorganic Chemistry*, **2012**, 51 (14), 7903–7912.
1432. D. M. P. Mingos, D. J. Wales, eds., *Introduction to cluster chemistry*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., **1990**.
1433. *Clusters and colloids – from theory to applications*, VCH, Weinheim, 1994.
1434. *Metal Clusters in Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
1435. J. M. Lehn, Toward Self-Organization and Complex Matter // *Science*, **2002**, 295 (5564), 2400–2403.
1436. G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, Classification of coordination polygons and polyhedra according to their mode of self-assembly. 2. Review of the literature // *Coordination Chemistry Reviews*, **2002**, 225 (1–2), 91–121.
1437. E. Zangrando, M. Casanova, E. Alessio, Trinuclear Metallacycles: Metallatriangles and Much More // *Chemical Reviews*, **2008**, 108 (12), 4979–5013.
1438. C.–A. Palma, M. Cecchini, P. Samorì, Predicting self-assembly: from empirism to determinism // *Chemical Society Reviews*, **2012**, 41 (10), 3713–3730.
1439. C.–W. Liu, J. D. Woollins, Metal Complexes Containing P–Se Ligands in *Selenium and Tellurium Chemistry From Small Molecules to Biomolecules and Materials*, eds. J. D. Woollins and R. Laitinen, Springer, Berlin, 2011, ch. 13, pp. 303–320.
1440. C. W. Liu, Phosphor–1,1–Diselenolato Metal Complexes of Group 11 and 12 // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **2007**, 180 (3–4), 923–933.
1441. C. W. Liu, H.–C. Chen, C. W. Liu, J.–C. Wang, T.–C. Keng, First selenide-centered Cu_8 cubic clusters containing dialkyl diselenophosphate ligands. X-Ray structure of $\{\text{Cu}_8(\mu_8\text{-Se})[\text{Se}_2\text{P}(\text{OPri})_2]_6\}$ // *Chemical Communications*, **1998** (17), 1831–1832.
1442. C. W. Liu, C.–M. Hung, H.–C. Chen, J.–C. Wang, T.–C. Keng, K. Guo, A novel nonacoordinate bridging selenido ligand in a tricapped trigonal–prismatic geometry. X-Ray structure of $\text{Cu}_{11}(\mu_9\text{-Se})(\mu_3\text{-Br})_3[\text{Se}_2\text{P}(\text{OPri})_2]_6$ // *Chemical Communications*, **2000** (19), 1897–1898.

1443. C. W. Liu, H.-C. Chen, J.-C. Wang, T.-C. Keng, [Cu₁₂(P₂Se₆){Se₂P(OR)₂}]₈: Discrete Copper Clusters Containing an Ethane-Like Hexaselenodiphosphate(IV) // *Angewandte Chemie International Edition*, **2001**, 40 (12), 2342-2344.
1444. C.-W. Liu, C.-M. Hung, J.-C. Wang, T.-C. Keng, Characterization of Cu₁₁(μ₉-Se)(μ₃-I)₃[Se₂P(OR)₂]₆(R = Pr, Pri) by X-ray diffraction and multinuclear NMR // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002** (18), 3482-3488.
1445. C. W. Liu, C.-M. Hung, B. K. Santra, H.-C. Chen, Hsueh, J.-C. Wang, Novel Chloride-Centered Discrete Cu₈Cubic Clusters Containing Diselenophosphate Ligands. Syntheses and Structures of {Cu₈(μ₈-Cl)[Se₂P(OR)₂]₆}(PF₆) (R = Et, Pr, iPr)₁ // *Inorganic Chemistry*, **2003**, 42 (10), 3216-3220.
1446. C. W. Liu, C.-M. Hung, B. K. Santra, Y.-H. Chu, J.-C. Wang, Z. Lin, A Nonacoordinated Bridging Selenide in a Tricapped Trigonal Prismatic Geometry Identified in Undecanuclear Copper Clusters: Syntheses, Structures, and DFT Calculations // *Inorganic Chemistry*, **2004**, 43 (14), 4306-4314.
1447. Y.-J. Hsu, C.-M. Hung, Y.-F. Lin, B.-J. Liaw, T. S. Lobana, S.-Y. Lu, C. W. Liu, [Cu₄{Se₂P(OiPr)₂}]₄: A Novel Precursor Enabling Preparation of Nonstoichiometric Copper Selenide (Cu_{2-x}Se) Nanowires // *Chemistry of Materials*, **2006**, 18 (14), 3323-3329.
1448. C.-M. Hung, Y.-H. Chu, B. K. Santra, B.-J. Liaw, J.-C. Wang, C. W. Liu, Intermolecular Se...I Interactions Identified in Cu₁₁(μ₉-Se)(μ₃-I)₃[Se₂P(OEt)₂]₆ Form a One Dimensional Polymeric Chain // *Journal of the Chinese Chemical Society*, **2006**, 53 (4), 825-830.
1449. C. W. Liu, B. Sarkar, Y.-J. Huang, P.-K. Liao, J.-C. Wang, J.-Y. Saillard, S. Kahlal, Octanuclear Copper(I) Clusters Inscribed in a Se₁₂Icosahedron. Anion-Induced Modulation of the Core Size and Symmetry // *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, 131 (31), 11222-11233.
1450. C. W. Liu, I.-J. Shang, J.-C. Wang, T.-C. Keng, Metal dialkyl diselenophosphates: a rare example of co-crystallization with clusters, Ag₈(μ₈-Se)[Se₂P(OPri)₂]₆ and Ag₆[Se₂P(OPri)₂]₆, superimposing in a trigonal lattice† // *Chemical Communications*, **1999** (11), 995-996.
1451. C. W. Liu, I.-J. Shang, C.-M. Hung, J.-C. Wang, T.-C. Keng, Novel silver diselenophosphate clusters: structures of Ag₁₀(μ₁₀-Se)[Se₂P(OEt)₂]₈ and {Ag[Se₂P(OPri)₂]}₆ Metal dialkyl diselenophosphates. Part 5. For preceding paper see ref. 1 // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **2002** (9), 1974-1979.
1452. C. W. Liu, C.-M. Hung, H.-C. Haia, B.-J. Liaw, L.-S. Liou, Y.-F. Tsai, J.-C. Wang, Ag₈Cl₂[Se₂P(OEt)₂]₆: A rare example containing a combination of discrete clusters and

- chains Electronic supplementary information (ESI) available: analytical data for compounds 1 and 2. See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b3/b300887h> // *Chemical Communications*, **2003** (8), 976–977.
1453. C. W. Liu, H.-C. Haia, C.-M. Hung, B. K. Santra, B.-J. Liaw, Z. Lin, J.-C. Wang, New Halide-Centered Discrete Ag₁₈Cubic Clusters Containing Diselenophosphate Ligands, {Ag₈(X)[Se₂P(OR)₂]₆}(PF₆) (X = Cl, Br; R = Et, Pr, iPr): Syntheses, Structures, and DFT Calculations // *Inorganic Chemistry*, **2004**, 43 (14), 4464–4470.
1454. C. W. Liu, I.-J. Shang, R.-J. Fu, B.-J. Liaw, J.-C. Wang, I.-J. Chang, Selenium-Centered, Undecanuclear Silver Cages Surrounded by Iodo and Dialkyldiselenophosphato Ligands. Syntheses, Structures, and Photophysical Properties // *Inorganic Chemistry*, **2006**, 45 (5), 2335–2340.
1455. C. W. Liu, H.-W. Chang, B. Sarkar, J.-Y. Saillard, S. Kahlal, Y.-Y. Wu, Stable Silver(I) Hydride Complexes Supported by Diselenophosphate Ligands // *Inorganic Chemistry*, **2010**, 49 (2), 468–475.
1456. C. W. Liu, C.-S. Feng, R.-J. Fu, H.-W. Chang, J.-Y. Saillard, S. Kahlal, J.-C. Wang, I. J. Chang, Structure, Photophysical Properties, and DFT Calculations of Selenide-Centered Pentacapped Trigonal Prismatic Silver(I) Clusters // *Inorganic Chemistry*, **2010**, 49 (11), 4934–4941.
1457. H.-J. You, C.-S. Fang, J.-L. Lin, S.-S. Sun, C. W. Liu, Dinuclear Gold Diselenophosphate Complexes: Structures and Photoluminescence // *Inorganic Chemistry*, **2010**, 49 (17), 7641–7643.
1458. A. Panneerselvam, C. Q. Nguyen, M. A. Malik, P. O'Brien, J. Raftery, The CVD of silver selenide films from dichalcogenophosphinato and imidodichalcogenodiphosphinatosilver(I) single-source precursors // *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19 (3), 419–427.
1459. A. Artem'ev, S. Malysheva, N. Gusarova, B. Trofimov, Rapid and Convenient One-Pot Method for the Preparation of Alkali Metal Phosphinodiselenoates // *Synthesis*, **2010**, 2010 (14), 2463–2467.
1460. A. Artem'ev, N. Gusarova, S. Malysheva, P. Kraikivskii, N. Belogorlova, B. Trofimov, Efficient General Synthesis of Alkylammonium Diselenophosphinates via Multicomponent One-Pot Reaction of Secondary Phosphines with Elemental Selenium and Amines // *Synthesis*, **2010**, 2010 (21), 3724–3730.
1461. N. K. Gusarova, A. V. Artem'ev, S. F. Malysheva, S. V. Fedorov, O. N. Kazheva, G. G. Alexandrov, O. A. Dyachenko, B. A. Trofimov, Diselenophosphinates of lupinine or anabasine via a new three-component reaction of secondary phosphines, elemental selenium, and amines // *Tetrahedron Letters*, **2010**, 51 (14), 1840–1843.

1462. "Tetrakis(acetonitrile)copper(I) Hexafluorophosphate", in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis (e-EROS)*, (F. Wang, P. Chen, G. Liu), Wiley, **2017**.
1463. T.-L. Ho, M. Fieser, L. Fieser, Tetrakis(acetonitrile)copper(I) hexafluorophosphate in *Fieser and Fieser's Reagents for Organic Synthesis*, Wiley, 2013, pp. 461-462.
1464. N. Assavathorn, R. P. Davies, A. J. P. White, On the role of anion templates for the self-assembly of octanuclear copper(I) dichalcogenophosph(in)ate clusters // *Polyhedron*, **2008**, 27 (3), 992-998.
1465. A. Bondi, van der Waals Volumes and Radii // *The Journal of Physical Chemistry*, **1964**, 68 (3), 441-451.
1466. "Copper, [[4,4'-bi-1,3-benzodioxole]-5,5'-diylbis[bis[3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-methoxyphenyl]phosphine- κ P]]hydro-Copper, [4,4',4'',4'''-[(4R)-[4,4'-Bi-1,3-benzodioxole]-5,5'-diyl]di(phosphinidyne- κ P)]-tetrakis[2,6-bis(1,1-dimethylethyl)phenol]]hydro", in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis (e-EROS)*, (D. M. Nihan, B. R. Taft, B. H. Lipshutz, S. Ghorai), Wiley, **2014**.
1467. R.-Y. Jhang, J.-H. Liao, C. W. Liu, V. A. Kuimov, N. K. Gusarova, A. V. Artem'ev, A new convenient synthetic route to metal diselenophosphinates: Synthesis and characterization of $[M_2(Se_2PPh_2)_4]$ ($M = Zn, Cd$ and Hg) complexes // *Journal of Organometallic Chemistry*, **2014**, 758, 60-64.
1468. B. K. Santra, B.-J. Liaw, C.-M. Hung, C. W. Liu, J.-C. Wang, Syntheses, Solid-State Structures, and Solution Studies by VT31P NMR of $[Zn\{Se_2P(OEt)_2\}_2]_\infty$ and $[Zn_2\{Se_2P(OiPr)_2\}_4]^\dagger$ // *Inorganic Chemistry*, **2003**, 42 (26), 8866-8871.
1469. C. W. Liu, T. S. Lobana, B. K. Santra, C.-M. Hung, H.-Y. Liu, B.-J. Liaw, J.-C. Wang, Coordination chemistry of Group 12 metals with phosphorodiselenoates: syntheses, structures and VT 31P NMR study of monomer-dimer exchange equilibrium // *Dalton Trans.*, **2006** (4), 560-570.
1470. I. P. Gray, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, Synthesis and structure of novel $[Ph(RO)PSe_2]$ -complexes // *Dalton Transactions*, **2005** (12), 2188-2194.
1471. C. W. Liu, C.-S. Fang, C.-W. Chuang, T. S. Lobana, B.-J. Liaw, J.-C. Wang, Oxidative decarbonylation of $Mo(CO)_6$ with $[-Se(Se)P(Oi-Pr)_2]_2$ generates the mixed-valent tetranuclear cluster $Mo_4(\mu_3-Se)_4[Se_2P(Oi-Pr)_2]_6$ and a cationic trinuclear cluster $[Mo_3(\mu_3-Se)(\mu_2-Se)_2]_3\{Se_2P(Oi-Pr)_2\}_3]^+$ // *Journal of Organometallic Chemistry*, **2007**, 692 (8), 1726-1734.

1472. B.-J. Liaw, L. Yu, J.-C. Wang, C. W. Liu, Synthesis and characterization of metal diselenophosphates: $M[Se_2P(OR)_2]_2$ ($M=Pd, Pt$; $R=Et, nPr, iPr$) // *Polyhedron*, **2008**, 27 (6), 1818-1824.
1473. C.-S. Fang, Y.-J. Huang, B. Sarkar, C. W. Liu, Structural studies of phosphor-1,1-diselenoato Mn(I) and Re(I) complexes // *Journal of Organometallic Chemistry*, **2009**, 694 (3), 404-410.
1474. W.-S. Chang, Y.-F. Lin, B. Sarkar, Y.-M. Chang, L.-K. Liu, C. W. Liu, Synthesis and characterization of $[Pb\{Se_2P(OiPr)_2\}_2]_n$ pseudo polymorphs: Polymeric, single source precursor enabling preparation of shape-controlled lead selenide structures // *Dalton Transactions*, **2010**, 39 (11), 2821-2830.
1475. R.-Y. Shiu, J.-H. Liao, C. W. Liu, V. A. Kuimov, N. K. Gusarova, A. V. Artem'ev, Synthesis and comparative structural study of tris-chelated Sb(III), Bi(III) and Cr(III) diselenophosphinato complexes // *Polyhedron*, **2014**, 68, 53-59.
1476. W. E. van Zyl, J. D. Woollins, The coordination chemistry of dithiophosphonates: An emerging and versatile ligand class // *Coordination Chemistry Reviews*, **2013**, 257 (3-4), 718-731.
1477. J. S. Casas, M. S. García-Tasende, A. Sánchez, J. Sordo, E. M. Vázquez-López, Protodemetalation of pyridinephenylmercury(II) compounds by diphenyldithiophosphinic acid. The molecular and crystal structure of $[Hg_2(S_2PPh_2)_4]$ // *Inorganica Chimica Acta*, **1997**, 256 (2), 211-216.
1478. A. A. Mohamed, H. E. Abdou, J. P. Fackler, Mercury(II) Cyanide Coordination Polymer with Dinuclear Gold(I) Amidinate. Structure of the 2-D $[Au_2(2,6-Me_2\text{-formamidinate})_2] \cdot 2Hg(CN)_2 \cdot 2THF$ Complex // *Inorganic Chemistry*, **2006**, 45 (1), 11-13.
1479. I. P. Gray, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, Synthesis and structure of $[An(RO)PS_2]_n$ complexes // *Dalton Transactions*, **2004** (16), 2477-2486.
1480. I. P. Gray, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, Synthesis and Structure of $[Fc(EtO)PS_2]_n$ Complexes // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **2004**, 630 (12), 1851-1857.
1481. M. Oki, *Application of Dynamic NMR Spectroscopy to Organic Chemistry*, VCH, NY, 1985.
1482. H. Günther, *NMR Spectroscopy*, (Ch. 9), Wiley, NY, 2 edn., 1995.
1483. S. Enthaler, X.-F. Wu, eds., *Zinc catalysis : applications in organic synthesis* Wiley-VCH, Weinheim, **2015**.
1484. I. Haiduc, 1,1-Dithiolato Ligands in *Fundamentals: Ligands, Complexes, Synthesis, Purification and Structure*, ed. A. B. P. Lever, Elsevier, Oxford, 2 edn., 2003, vol. 1, ch. 1.15, pp. 349-376.

1485. I. Haiduc, 1,1-Dithiolato Ligands and Related Selenium and Tellurium Compounds in *Handbook of Chalcogen Chemistry: New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium*, ed. F. A. Devillanova, RSC, Cambridge, 2007, ch. 10.2, pp. 593–643.
1486. A. J. Edwards, R. S. Dhayal, P. K. Liao, J. H. Liao, M. H. Chiang, R. O. Piltz, S. Kahlal, J. Y. Saillard, C. W. Liu, Chinese Puzzle Molecule: A 15 Hydride, 28 Copper Atom Nanoball // *Angewandte Chemie International Edition*, **2014**, 53 (28), 7214–7218.
1487. J.-H. Liao, R. S. Dhayal, X. Wang, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, C. W. Liu, Neutron Diffraction Studies of a Four-Coordinated Hydride in Near Square-Planar Geometry // *Inorganic Chemistry*, **2014**, 53 (20), 11140–11145.
1488. Y.-C. Lee, Y.-R. Lin, B.-Y. Liou, J.-H. Liao, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov, W. E. van Zyl, C. W. Liu, Dinuclear gold(i) dithio- and diselenophosph(in)ate complexes forming mononuclear gold(iii) oxidative addition complexes and reversible chemical reductive elimination products // *Dalton Trans.*, **2014**, 43 (2), 663–670.
1489. J.-M. Chen, B. K. Santra, C. W. Liu, Intermolecular Se...Se interactions observed in indium compounds containing dialkyl diselenophosphate ligands: syntheses, structure, and solution studies of $[\text{In}\{\text{Se}_2\text{P}(\text{OR})_2\}_3]$ (R=Et, iPr) // *Inorganic Chemistry Communications*, **2004**, 7 (10), 1103–1105.
1490. Y.-F. Lin, H.-W. Chang, S.-Y. Lu, C. W. Liu, Preparation, Characterization, and Electrophysical Properties of Nanostructured BiPO_4 and Bi_2Se_3 Derived from a Structurally Characterized, Single-Source Precursor $\text{Bi}[\text{Se}_2\text{P}(\text{OiPr})_2]_3$ // *The Journal of Physical Chemistry C*, **2007**, 111 (50), 18538–18544.
1491. H.-W. Chang, B. Sarkar, C. W. Liu, Synthesis of Sb_2Se_3 Nanowires via a Solvothermal Route from the Single Source Precursor $\text{Sb}[\text{Se}_2\text{P}(\text{OiPr})_2]_3$ // *Crystal Growth & Design*, **2007**, 7 (12), 2691–2695.
1492. B. K. Santra, C.-M. Hung, B.-J. Liaw, J.-C. Wang, C. W. Liu, The First, Discrete Zn_4 Tetrahedron with a Selenium Atom in the Center: X-ray Structure and Solution Study of $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-Se})\{\text{Se}_2\text{P}(\text{O}i\text{Pr})_2\}_6]^\dagger$ // *Inorganic Chemistry*, **2004**, 43 (24), 7570–7572.
1493. R. Y. Jhang, J. H. Liao, C. W. Liu, A. V. Artem'ev, V. A. Kuimov, Synthesis of the first chalcogen-centered diselenophosphinato Zn(II) clusters, $\text{Zn}_4(\mu_4\text{-X})\{\text{Se}_2\text{PR}_2\}_6$ (X = S or Se), and a zigzag polymer $\{\text{ZnBr}(\mu\text{-Se}_2\text{PR}_2)\text{PyNO}\}_n$ // *Journal of Organometallic Chemistry*, **2015**, 781, 72–76.
1494. B. Li, J.-H. Liao, H.-T. Tang, Y.-J. Li, C. W. Liu, Substitution reactions on a hypercoordinated main-group element encapsulated in a pentacapped trigonal prismatic copper cage // *Dalton Transactions*, **2013**, 42 (40), 14384–14387.

1495. P. G. Harrison, M. J. Begley, T. Kikabhai, F. Killer, Zinc(II) bis(O,O'-dialkyl dithiophosphates): interaction with small nitrogen bases. The crystal and molecular structure of hexakis(μ -O,O'-diethyl dithiophosphato)- μ_4 -thio-tetrazinc, $Zn_4[S_2P(OEt)_2]_6S$ // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986** (5), 925-928.
1496. A. Albinati, M. Casarin, F. Eisentraeger, C. Maccato, L. Pandolfo, A. Vittadini, An experimental and theoretical study of the electronic and molecular structure of $[Zn_4(\mu_4-S)\{\mu-S_2P(OC_2H_5)_2\}_6]$: the first molecular model of ZnS // *Journal of Organometallic Chemistry*, **2000**, 593-594, 307-314.
1497. W. Kuchen, B. Knop, Synthesis of Diethyldiselenophosphinic Acid and Its Salts and Esters // *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1965**, 4 (3), 244-245.
1498. A. Müller, V. V. Krishna Rao, P. Christophliemk, A note on some new diphenylphosphinato complexes // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1974**, 36 (2), 472-475.
1499. H. Duddeck, Selenium-77 nuclear magnetic resonance spectroscopy // *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, **1995**, 27 (1-3), 1-323.
1500. A. D. Kirk, Chromium(iii) photochemistry and photophysics // *Coordination Chemistry Reviews*, **1981**, 39 (1-2), 225-263.
1501. A. B. P. Lever, ed., *Inorganic electronic spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, **1984**.
1502. T. Buranda, A. A. Pinkerton, Trigonal distortion of the CrS6 chromophore in dithiophosphinate complexes of chromium(III) // *Inorganica Chimica Acta*, **1990**, 170 (1), 81-88.
1503. M. J. Begley, D. B. Sowerby, I. Haiduc, Pentagonal Pyramidal Coordination - X-Ray Crystal-Structure of Antimony(III) Tris(Diphenyldithiophosphinate) // *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, **1980** (2), 64-65, (*J Chem Soc Chem Comm*).
1504. E. I. Stiefel, G. F. Brown, Detailed nature of the six-coordinate polyhedra in tris(bidentate ligand) complexes // *Inorganic Chemistry*, **1972**, 11 (2), 434-436.
1505. M. J. Begley, D. B. Sowerby, I. Haiduc, Pentagonal pyramidal co-ordination; X-ray crystal structure of antimony(III) tris(diphenyldithiophosphinate) // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1980** (2), 64-65.
1506. C. Janiak, A critical account on π - π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **2000** (21), 3885-3896.
1507. C. L. Teske, W. Bensch, On Tris(dithiocarbamato)-Chromium(III), $Cr(S_2CNH_2)_3$ // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **2012**, 638 (12-13), 2093-2097.

1508. M. Melullis, M. K. Brandmayer, S. Dehnen, Ortho-Chalcogenotetrelate Anions as Chelating Ligands: Syntheses and Characterization of $[K_6(MeOH)_9][Sn_2Se_6][Cr(en)_2(SnSe_4)]_2$, $[Na(H_2O)_4][Cr(en)_3]_2[GeS_3OH]_2[Cr(en)_2(GeS_4)]$, and $[Ba(H_2O)_{10}][\{Cr(en)\}_2(GeSe_4)_2]$ // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **2006**, 632 (1), 64–72.
1509. M. J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, G. D.J. Fox, Revision C.01., C. Wallingford, 2010., Gaussian 09, Revision C.01, *Journal*, **2010**.
1510. J. Michalski, The Chemistry and Stereochemistry of Organic Selenium–Phosphorus Acids and Phosphine Selenides // *Annals of the New York Academy of Sciences*, **1972**, 192 (1 *Organic Selenium and Tellurium Chemistry*), 90–100.
1511. J. Michalski, C. Krawiecki, Dialkyl selenophosphites // *Roczniki Chemii*, **1957**, 31, 715–716.
1512. C. Krawiecki, J. Michalski, R. A. Y. Jones, A. R. Katritzky, Organophosphorus compounds of sulfur and selenium. XXXIX. O,O,-Dialkyl phosphonoselenoates // *Roczniki Chemii*, **1969**, 43 (4), 869–878.
1513. W. J. Stec, B. Uzananski, J. Michalski, Synthesis and stereochemical transformations of 2-hydrogen-4-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinane // *Phosphorus and the Related Group V Elements*, **1973**, 2 (5–6), 237–239.
1514. M. Kullberg, M. Bollmark, J. Stawinski, Nucleoside H-Phosponates. XXI. Synthetic and ^{31}P NMR Studies on the Preparation of Dinucleoside H-Phosphonoselenoates // *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, **2006**, 71 (6), 820–831.
1515. C. J. Wilds, R. Pattanayek, C. Pan, Z. Wawrzak, M. Egli, Selenium–Assisted Nucleic Acid Crystallography: Use of Phosphoroselenoates for MAD Phasing of a DNA Structure // *Journal of the American Chemical Society*, **2002**, 124 (50), 14910–14916.
1516. B. Nawrot, K. Widera, M. Wojcik, B. Rebowska, G. Nowak, W. J. Stec, Mapping of the functional phosphate groups in the catalytic core of deoxyribozyme 10–23 // *The FEBS Journal*, **2007**, 274 (4), 1062–1072.

1517. A. Bartoszewicz, M. Kalek, J. Stawinski, The Case for the Intermediacy of Monomeric Metaphosphate Analogues during Oxidation of H-Phosphonothioate, H-Phosphonodithioate, and H-Phosphonoselenoate Monoesters: Mechanistic and Synthetic Studies // *The Journal of Organic Chemistry*, **2008**, 73 (13), 5029–5038.
1518. M. Bollmark, M. Kullberg, J. Stawinski, Studies on Oxidative Transformations of Dinucleoside H-Phosphonoselenoates // *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, **2006**, 71 (6), 832–841.
1519. M. Kalek, J. Stawinski, Novel, Stereoselective and Stereospecific Synthesis of Allenylphosphonates and Related Compounds via Palladium-Catalyzed Propargylic Substitution // *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2011**, 353 (10), 1741–1755.
1520. L. Flohe, Selenium and Human Health: Snapshots from the Frontiers of Selenium Biomedicine in *Selenium and Tellurium Chemistry*, eds. J. D. Woollins and R. S. Laitinen, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2011, ch. 12, pp. 285–302.
1521. C. W. Liu, J.-M. Chen, B. K. Santra, S.-Y. Wen, B.-J. Liaw, J.-C. Wang, Novel Metalloareagent $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{Se})(\text{OR})_2$ Produced from P–Se Bond Cleavage in the Thermal Reaction of $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ with Phosphor-1,1-diselenolates // *Inorganic Chemistry*, **2006**, 45 (22), 8820–8822.
1522. L.-S. Chiou, C.-S. Fang, B. Sarkar, L.-K. Liu, M. K. Leong, C. W. Liu, Reactivities of Secondary Phosphine Selenides $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeP}(\text{Se})(\text{OR})_2$: Formation of a Diiodine Charge Transfer Adduct and Se-Methylation // *Organometallics*, **2009**, 28 (17), 4958–4963.
1523. B. Sarkar, S.-Y. Wen, J.-H. Wang, L.-S. Chiou, P.-K. Liao, B. K. Santra, J.-C. Wang, C. W. Liu, Conjugate Base of a Secondary Phosphine Selenide $[\text{P}(\text{Se})(\text{OiPr})_2]$ —as the Bridging Unit for the Construction of Heterometallic Fe(II)–Hg(II)/Cd(II) Complexes // *Inorganic Chemistry*, **2009**, 48 (12), 5129–5140.
1524. B. K. Santra, J.-L. Chen, B. Sarkar, C. W. Liu, The coordination chemistry of selenophosphite ligands. Synthesis and characterization of heterometallic tetranuclear clusters $[\text{M}\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{Se})(\text{OR})_2\}_3](\text{PF}_6)$ (M = Cu, Ag; R = nPr, iPr) and $[\text{Cu}(\mu\text{-X})\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{Se})(\text{OiPr})_2\}]_2$ (X = Cl, Br) // *Dalton Transactions*, **2008** (17), 2270–2276.
1525. R. Amemiya, M. Yamaguchi, Ga(III) Lewis Acids in *Acid Catalysis in Modern Organic Synthesis*, eds. H. Yamamoto and K. Ishihara, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, vol. 1, ch. 7, pp. 347–375.
1526. G.-L. Chua, T.-P. Loh, In(III) Lewis Acids in *Acid Catalysis in Modern Organic Synthesis*, eds. H. Yamamoto and K. Ishihara, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, vol. 1, ch. 8, pp. 377–467.

1527. K. A. Grencewicz, D. W. Ball, Ab Initio Studies of the GaH₃-H₂O, GaF₃-H₂O, and GaCl₃-H₂O Molecular Complexes // *The Journal of Physical Chemistry*, **1996**, 100 (14), 5672-5675.
1528. A. Ogawa, H. Fujimoto, Lewis Acidity of Gallium Halides // *Inorganic Chemistry*, **2002**, 41 (19), 4888-4894.
1529. C. Frost, J. Hartley, New Applications of Indium Catalysts in Organic Synthesis // *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, **2004**, 1 (1), 1-7.
1530. S. Araki, T. Hirashita, Indium in Organic Synthesis in *Main Group Metals in Organic Synthesis*, eds. H. Yamamoto and K. Oshima, Wiley-VCH, Weinheim, 2004, ch. 8, pp. 323-386.
1531. S. Aldridge, A. J. Downs, eds., *The Group 13 Metals Aluminium, Gallium, Indium and Thallium. Chemical Patterns and Peculiarities*, John Wiley & Sons, **2011**.
1532. V. Krishnan, R. A. Zingaro, O,O'-Diethyl diselenophosphate as a ligand. Compounds of nontransition elements // *Inorganic Chemistry*, **1969**, 8 (11), 2337-2340.
1533. R. Cea-Olivares, V. García-Montalvo, J. Novosad, J. D. Woollins, R. A. Toscano, G. Espinosa-Pérez, Novel Inorganic (Carbon-Free) Chelate Rings: Tris(chelate) Compounds of [N-(Diphenylphosphinoselenoyl)-P,P-diphenylphosphinoselenoic amidato-Se, Se'] with MIII (M = Sb, Bi, In) // *Chemische Berichte*, **1996**, 129 (8), 919-923.
1534. H. Hertel, W. Kuchen, Metallkomplexe der Phosphinsäuren, VII. Vanadinkomplexe von Thio- und Selenophosphinsäuren // *Chemische Berichte*, **1971**, 104 (6), 1740-1746.
1535. V. Béreau, J. A. Ibers, Bis(diethoxyselenophosphinoyl) triselenide and bis(diisopropoxyselenophosphinoyl) diselenide // *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, **2000**, 56 (5), 584-586.
1536. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson Education Limited, Harlow, 2 edn., 2005.
1537. H. Nishiyama, K. Itagaki, N. Osaka, K. Itoh, Transformation of α -phenylseleneketones to allylic selenides via migration of the phenylseleno group // *Tetrahedron Letters*, **1982**, 23 (40), 4103-4106.
1538. S. Piettre, C. De Cock, R. Merenyi, H. G. Viehe, Synthesis of fluorinated vinyl sulfides and selenides // *Tetrahedron*, **1987**, 43 (19), 4309-4319.
1539. M. Yoshimatsu, T. Sato, H. Shimizu, M. Hori, T. Kataoka, A New Method of Generation of α -Selenocarbenium Ions from Se,O-Heteroacetals and Their Reactions // *The Journal of Organic Chemistry*, **1994**, 59 (5), 1011-1019.

1540. M. Tingoli, L. Testaferri, A. Temperini, M. Tiecco, Intramolecular Nucleophilic Deselenenylation Reactions Promoted by Benzeneselenenyl Triflate. Stereospecific Synthesis of Vicinal Amino Alcohol Precursors // *The Journal of Organic Chemistry*, **1996**, 61 (20), 7085-7091.
1541. S. Husebye, The Crystal Structure of Bis(diethylthiophosphoryl) Diselenide // *Acta Chemica Scandinavica*, **1966**, 20, 51-56.
1542. S. Husebye, X-Ray Crystallographic and IR Data on Some Divalent Selenium and Tellurium Compounds // *Acta Chemica Scandinavica*, **1966**, 20, 2007-2008.
1543. M. J. Potrzebowski, G. Grossmann, J. Blaszczyk, M. W. Wiczorek, J. Sieler, P. Knopik, H. Komber, X-ray and Solid State NMR Studies of Bis(5,5-dimethyl-2-thioxo-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl) Disulfide and Diselenide // *Inorganic Chemistry*, **1994**, 33 (21), 4688-4695.
1544. M. J. Potrzebowski, J. Blaszczyk, M. W. Wiczorek, J. Klinowski, Solid-State NMR and X-ray Diffraction Studies of the Geometry and Intramolecular Dynamics of Bis(organothiophosphoryl) Dichalcogenides // *The Journal of Physical Chemistry A*, **1997**, 101 (43), 8077-8084.
1545. R. Cea-Olivares, M. Moya-Cabrera, V. García-Montalvo, R. Castro-Blanco, R. A. Toscano, S. Hernández-Ortega, True square planar $[M\{N(SePiPr_2)_2-Se,Se'\}_2]$ [$M = Sn, Se$] complexes. An extraordinary geometrical arrangement for well known centers [Sn(ii), Se(ii)] // *Dalton Trans.*, **2005** (6), 1017-1018.
1546. S. Parveen, P. Kilian, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, Synthesis and characterisation of four- and six-membered P-Se heterocycles // *Dalton Trans.*, **2006** (21), 2586-2590.
1547. W. Shi, L. Zhang, M. Shafaei-Fallah, A. Rothenberger, Synthesis and Crystal Structures of Octahedral Metal Complexes containing the New Dianion $[PhP(Se,O)Se-Se(O,Se)PPh]^{2-}$ // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **2007**, 633 (3), 440-442.
1548. G. Hua, Y. Li, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, Synthesis and Structure of Eight-, Nine-, and Ten-Membered Rings with P-Se-Se-P Linkages // *Angewandte Chemie International Edition*, **2008**, 47 (15), 2857-2859.
1549. P. M. Briggs Piccoli, K. D. Abney, J. D. Schoonover, P. K. Dorhout, Synthesis, Structure, and Properties of $Cs_4Th_4P_4Se_{26}$: A Quaternary Thorium Selenophosphate Containing the $(P_2Se_9)_6$ -Anion // *Inorganic Chemistry*, **2001**, 40 (19), 4871-4875.
1550. C. G. Canlas, M. G. Kanatzidis, D. P. Weliky, ^{31}P Solid State NMR Studies of Metal Selenophosphates Containing $[P_2Se_6]^{4-}$, $[P_4Se_{10}]^{4-}$, $[PSe_4]^{3-}$, $[P_2Se_7]^{4-}$, and $[P_2Se_9]^{4-}$ Ligands // *Inorganic Chemistry*, **2003**, 42 (11), 3399-3405.

1551. M. A. Gave, C. G. Canlas, I. Chung, R. G. Iyer, M. G. Kanatzidis, D. P. Weliky, Cs₄P₂Se₁₀: A new compound discovered with the application of solid-state and high temperature NMR // *Journal of Solid State Chemistry*, **2007**, 180 (10), 2877–2884.
1552. C. Rotter, M. Schuster, M. Kidik, O. Schön, T. M. Klapötke, K. Karaghiosoff, Structural and NMR Spectroscopic Investigations of Chair and Twist Conformers of the P₂Se₈²⁻Anion // *Inorganic Chemistry*, **2008**, 47 (5), 1663–1673.
1553. E. P. Kndig, C. M. Saudan, Transition Metal Lewis Acids: From Vanadium to Platinum in *Lewis Acids in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000, vol. 2, ch. 14, pp. 597–652.
1554. S. P. Bew, M. R. Cheesman, S. V. Sharma, Ferrocenium salts mediate para-tert-butylcalixarene synthesis // *Chemical Communications*, **2008** (44), 5731–5733.
1555. G. R. Willey, J. R. Barras, M. D. Rudd, M. G. B. Drew, Bismuth(III) complexes with sulfur and selenium donor ligands: synthesis and crystal structures of BiCl₃·Prn₂P(S)P(S)Prn₂ and [(Me₂N)₃PSeSeP(NMe₂)₃]₂+[(BiCl₄)₂]_n2n- // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994** (20), 3025–3029.
1556. F. N. Blanco, L. E. Hagopian, W. R. McNamara, J. A. Golen, A. L. Rheingold, C. Nataro, Anodic Electrochemistry of Free and Coordinated 1,1'-Bis(di-tert-butylphosphino)ferrocene // *Organometallics*, **2006**, 25 (18), 4292–4300.
1557. J. Ruiz, R. Araúz, M. Ceroni, M. n. Vivanco, J. F. Van der Maelen, S. García-Granda, Synthesis and Se–Se Bond Breaking of Polyselenides Containing Pendant Diphosphine Complexes of Manganese(I)† // *Organometallics*, **2010**, 29 (13), 3058–3061.
1558. T. Agou, J. Kobayashi, T. Kawashima, Tuning of the Optical Properties and Lewis Acidity of Dibenzopnictogenaborins by Modification on Bridging Main Group Elements // *Inorganic Chemistry*, **2006**, 45 (22), 9137–9144.
1559. J. Yin, R.-F. Chen, S.-L. Zhang, Q.-D. Ling, W. Huang, Theoretical Studies of the Structural, Electronic, and Optical Properties of Phosphafluorenes // *The Journal of Physical Chemistry A*, **2010**, 114 (10), 3655–3667.
1560. R. G. Pearson, Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry // *Inorganic Chemistry*, **1988**, 27 (4), 734–740.
1561. G. Klopman, Chemical reactivity and the concept of charge- and frontier-controlled reactions // *Journal of the American Chemical Society*, **1968**, 90 (2), 223–234.
1562. M. C. Copey, T. Chivers, Formation of Ga₂Te₂ and M₃Te₃ (M = Ga, In) rings from reactions of sodium ditelluroimidodiphosphate with Group 13 halides // *Chemical Communications*, **2005** (39), 4938.

1563. T. Chivers, J. Konu, J. S. Ritch, M. C. Copey, D. J. Eisler, H. M. Tuononen, New tellurium-containing ring systems // *Journal of Organometallic Chemistry*, **2007**, 692 (13), 2658–2668.
1564. C. A. Mayhew, J. P. Connerade, The high-resolution absorption spectra of hydrogen selenide and hydrogen telluride in the vacuum ultraviolet. II. Rydberg states of hydrogen selenide and deuterium selenide // *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, **1986**, 19 (21), 3505–3522.
1565. G. Cholewinski, D. Witt, R. Majewski, T. Ossowski, J. Rachon, Reaction of thio and seleno phosphoric acid derivatives with O-thioacylated hydroxylamine // *Heteroatom Chemistry*, **2007**, 18 (7), 767–773.
1566. L. A. Woźniak, W. J. Stec, Oxidation in organophosphorus chemistry: Potassium peroxymonosulphate // *Tetrahedron Letters*, **1999**, 40 (13), 2637–2640.
1567. M. V. Kudchadker, R. A. Zingaro, K. J. Irgolic, Chemistry of phosphorus pentaselenide. I. Its reaction with alcohols // *Canadian Journal of Chemistry*, **1968**, 46 (8), 1415–1424.
1568. R. L. Blankespoor, M. P. Doyle, D. J. Smith, D. A. Van Dyke, M. J. Waldyke, Chemical and electrochemical oxidation of O,O,O-trisubstituted phosphorothioates and triphenylphosphine sulfide // *The Journal of Organic Chemistry*, **1983**, 48 (8), 1176–1179.
1569. M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, Consistent van der Waals Radii for the Whole Main Group // *The Journal of Physical Chemistry A*, **2009**, 113 (19), 5806–5812.
1570. B. W. Tattershall, E. L. Sandham, W. Clegg, Crystal structure determination and ab initio molecular structure prediction for $\text{exo,exo-}\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3(\text{CN})_2$, the first phosphorus selenide cyanide // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **1997** (1), 81–88.
1571. E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, W. W. Schoeller, Synthesis, Structure and Bonding in the Donor–Acceptor Complex $[\text{tBu}_2\text{PSe}_2]_m[\text{PNAr}_y]$: En Route to the P=N Bond // *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1988**, 27 (12), 1713–1714.
1572. H. Gerding, H. G. Haring, P. A. Renes, The Raman spectrum of liquid and solid gallium trichloride // *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, **2010**, 72 (1), 78–83.
1573. П. И. Федоров, М. В. Мохосоев, Ф. П. Алексеев, *Химия галлия, индия и таллия*, НАУ, Новосибирск, 1977.
1574. B. Brunetti, V. Piacente, P. Scardala, Vapor Pressures of Gallium Trifluoride, Trichloride, and Triiodide and Their Standard Sublimation Enthalpies // *Journal of Chemical & Engineering Data*, **2010**, 55 (1), 98–102.
1575. H. Schmidbaur, R. Nowak, W. Bublak, P. Burkert, B. Huber, G. Müller, Strukturbestimmung von $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$ und $\alpha\text{-Ga}[\text{GaBr}_4]$ nach Kristallisation aus Halogenbenzolen / Structure

- Determination of Ga[GaCl₄] and α -Ga[GaBr₄] Crystallized from Halobenzene Solvents // *Zeitschrift für Naturforschung B*, **1987**, 42 (5), 553–556.
1576. A. P. Wilkinson, A. K. Cheetham, D. E. Cox, Study of oxidation-state contrast in gallium dichloride by synchrotron X-ray anomalous scattering // *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, **1991**, 47 (2), 155–161.
1577. E. Johnsen, A. J. Downs, M. J. Goode, T. M. Greene, H.-J. Himmel, M. Müller, S. Parsons, C. R. Pulham, Some Chemical Properties of Monochlorogallane: Decomposition to Gallium(I) Trichlorogallate(III), Ga+[GaCl₃H]⁻, and Other Reactions // *Inorganic Chemistry*, **2001**, 40 (18), 4755–4761.
1578. C. Y. Tang, A. J. Downs, T. M. Greene, S. Marchant, S. Parsons, Decomposition of Monochlorogallane, [H₂GaCl]_n, and Adducts with Amine and Phosphine Bases: Formation of Cationic Gallane Derivatives // *Inorganic Chemistry*, **2005**, 44 (20), 7143–7150.
1579. R. Kinjo, B. Donnadiou, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, Synthesis and Characterization of a Neutral Tricoordinate Organoboron Isoelectronic with Amines // *Science*, **2011**, 333 (6042), 610–613.
1580. D. W. Meek, P. Nicpon, Metal Complexes of Tertiary Phosphine Sulfides // *Journal of the American Chemical Society*, **1965**, 87 (21), 4951–4952.
1581. I. M. Keen, 1070. Metathetical Reactions of (Tertiary phosphine)monohalogenogold(I): Synthesis and Properties of (Triphenylphosphine sulphide)monochlorogold(I) // *J. Chem. Soc.*, **1965**, 5751–5752.
1582. R. A. Potts, A. L. Allred, (Triphenylphosphine sulphide)gold(I) chloride // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1966**, 28 (6–7), 1479–1480.
1583. E. W. Ainscough, A. M. Brodie, K. C. Palmer, Sulphur ligand metal complexes. Part 6. Copper complexes of 2,5-dithiahexane and 3,6-dithiaoctane // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **1976** (22), 2375–2381.
1584. E. W. Ainscough, A. M. Brodie, K. L. Brown, Sulphur–ligand–metal complexes. Part 8. Bis(diphenylphosphinothioyl)methane complexes of copper(I) // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980** (7), 1042–1047.
1585. Z. Li, J. Li, S. Du, Construction of three novel luminescent polymers containing {CuS₂P(OR)₂} (R=Me, Et) building blocks linked by 4,4'-bipyridine ligands // *Journal of Molecular Structure*, **2006**, 783 (1–3), 116–121.
1586. W. van der Veer, F. Jellinek, Adducts of thiophosphoryl compounds with metal halides. I. Addition compounds of triphenylphosphine sulfide // *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, **2010**, 85 (8), 842–856.

1587. R. L. Blankespoor, M. P. Doyle, W. H. Hedstrand, W. H. Tamblin, D. A. Van Dyke, Formation and reactions of dithiodicarbenium salts // *Journal of the American Chemical Society*, **1981**, 103 (24), 7096–7101.
1588. W. Kuchen, H. Hertel, Metal Complexes of Thiophosphinic and Selenophosphinic Acids // *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1969**, 8 (2), 89–97.
1589. J. R. Wasson, Complexes with sulfur and selenium donors. VI. Electron spin resonance spectra of bis(O,O'-dialkyldithiophosphato)oxovanadium(IV) and -copper(II) chelates // *Inorganic Chemistry*, **1971**, 10 (7), 1531–1534.
1590. W. Rudzinski, Q. Fernando, Solubility products of bis(O,O'-diethyldithiophosphato)copper(II) and O,O'-dimethyldithiophosphatocopper(I) // *Analytical Chemistry*, **2002**, 50 (3), 472–475.
1591. В. И. Кузьмин, О. А. Логутенко, А. И. Холькин, А. Ю. Ерастов, Исследование окислительно-восстановительных реакций в неводных растворах ди(2-этилгексил)дитиофосфата меди(II) // *Журнал неорганической химии*, **1986**, 31 (10), 2613–2616.
1592. M. G. B. Drew, G. A. Forsyth, M. Hasan, R. J. Hobson, D. A. Rice, Reactions of copper(II) with [S₂P(OR)₂]₂–(R = Et or Pri) and single-crystal X-ray studies of Cu[S₂P(OEt)₂]₂·bipy and Cu[S₂P(OEt)₂]₂·2PPh₃ // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1987** (5), 1027–1033.
1593. А. Р. Гарифзянов, В. Ф. Торопова, Ю. Г. Штырлин, Т. Л. Новикова, Кинетика восстановления Cu(II) в комплексах с дитиоокислотами фосфора. Влияние электроннодонорных свойств заместителей и природы растворителя // *Журнал общей химии*, **1988**, 58 (11), 2572–2577, (*J. Gen. Chem. USSR*, 1988, 58, 2289).
1594. A. Müller, P. Christophliemk, V. V. K. Rao, Übergangsmetallchalkogenverbindungen. Darstellung, Elektronen- und Schwingungsspektren von Diphenyldiselenophosphinato-Komplexen // *Chemische Berichte*, **1971**, 104 (6), 1905–1914.
1595. D. Barnard, D. T. Woodbridge, 561. Derivatives of NN-dialkyldiselenocarbamic acids // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, **1961**, 2922.
1596. F. Cheng, H. L. Codgbrook, A. L. Hector, W. Levason, G. Reid, M. Webster, W. Zhang, Gallium(III) halide complexes with phosphines, arsines and phosphine oxides – a comparative study // *Polyhedron*, **2007**, 26 (15), 4147–4155.
1597. N. Burford, T. S. Cameron, D. J. LeBlanc, P. Losier, S. Sereda, G. Wu, Structural Alternatives in R₂(Cl)P:GaCl₃Systems (R = Alkyl, Phenyl), Including Examples of Intermolecular P → P Coordination // *Organometallics*, **1997**, 16 (21), 4712–4717.

1598. M. Kullberg, J. Stawinski, Theoretical investigations on the mechanism of chalcogens exchange reaction between P(V) and P(III) compounds // *Journal of Organometallic Chemistry*, **2005**, 690 (10), 2571-2576.
1599. S.-i. Aizawa, A. Majumder, D. Maeda, A. Kitamura, Mechanism of Catalytic Chalcogen Atom Replacement of Phosphine Chalcogenides and Separation of the Intermediate Phosphine // *Chemistry Letters*, **2009**, 38 (1), 18-19.
1600. W.-W. du Mont, R. Hensel, W. McFarlane, I. J. Colquhoun, M. L. Ziegler, O. Serhadli, Tellurierung und Selenierung von Tetra-tert-butylidiphosphan // *Chemische Berichte*, **1989**, 122 (1), 37-41.
1601. H. Duddeck, in *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, eds. D. M. Grant and R. K. Harris, Wiley, Chichester, 1996, vol. 7, pp. 4623-.
1602. Л. И. Тимошенко, С. Ф. Малышева, В. Г. Самойлов, С. М. Маркосян, В. А. Куимов, Санкт-Петербург, 2005.
1603. Л. И. Тимошенко, С. Ф. Малышева, В. Г. Самойлов, С. Н. Маркосян, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов. Смесь трис(пропенил)фосфиноксидов – новый эффективный собиратель для флотации медно-никелевых руд // *Химическая технология*, **2008** (4), 166-167.
1604. *Россия Pat.*, Ru 2310514, **2006**, Л. И. Тимошенко, С. Ф. Малышева, В. Г. Самойлов, С. М. Маркосян, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов. *Способ флотации сульфидных медно-никелевых руд*.
1605. С. Ф. Малышева, Л. И. Тимошенко, С. И. Шайхудинова, С. М. Маркосян, В. Г. Самойлов, Фосфиноксиды – реагенты-интенсификаторы при обогащении сульфидных медно-никелевых руд // *Химическая технология*, **2003**, 4 (12), 42-44.
1606. S. F. Malysheva, V. G. Sukhov, N. K. Gusarova, S. I. Shaikhudinova, T. I. Kazantseva, N. A. Belogorlova, V. A. Kuimov, B. A. Trofimov, Phosphorylation of allyl halides with white phosphorus // *Phosphorus, Sulfur and Silicon and Related Elements*, **2003**, 178 (3), 425-429.
1607. "Bromine, Organic Compounds", in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, (D. Ioffe, A. Kampf), Wiley & Sons, **2002**.
1608. Г. В. Плотникова, А. В. Корнилов, А. Н. Егоров, А. К. Халиуллин, С. Ф. Малышева, Н. К. Гусарова, Н. А. Чернышева. Воспламенение и самовоспламенение поливинилхлоридных пластизолой с добавками фосфорорганических соединений // *Пожаровзрывобезопасность*, **2004** (4), 25-27.
1609. Г. В. Плотникова, А. В. Корнилов, А. К. Халиуллин, Н. К. Гусарова, Б. В. Тимохин, С. Ф. Малышева. Влияние палыгорскитовой глины и фосфорсодержащих соединений на

- дымообразующую способность поливинилхлоридных пластизолой // *Пожарная безопасность*, 2005 (4), 69–71.
1610. G. M. Sheldrick, *SHELXS 97, Journal*, 1997.
1611. G. M. Sheldrick, *SHELXL 97, Journal*, 1997.
1612. L. Brandsma, J. A. Vandoorn, R. J. Delang, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov, Cleavage of P-P Bonds in Phosphorus – an Efficient Method for the Preparation of Primary Alkylphosphines // *Mendeleev Commun.*, 1995 (1), 14–15.
1613. S. N. Arbuzova, L. Brandsma, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov, T-Butyl Alcohol-Assisted Fission of the P-P Bonds in Red Phosphorus with Lithium in Liquid-Ammonia – a Convenient Preparative Method for Dialkylphosphanes // *Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas- Journal of the Royal Netherlands Chemical Society*, 1994, 113 (12), 575–576.
1614. B. A. Trofimov, L. Brandsma, S. N. Arbuzova, S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, Nucleophilic-Addition of Phosphine to Arylethenes and Hetarylethenes – a Convenient Synthesis of Bis(2-Arylalkyl)Phosphine and Bis(2-Hetaralkyl)Phosphine // *Tetrahedron Lett.*, 1994, 35 (41), 7647–7650.
1615. Б. А. Трофимов, С. И. Шайхудинова, В. И. Дмитриев, К. В. Непомнящих, Т. И. Казанцева, Н. К. Гусарова, Реакции красного фосфора и фосфина с электрофилами в сверхосновных системах X. Фосфорилирование 2-винилпиридина элементарным фосфором и фосфином в системе КОН-ДМСО // *Журнал общей химии*, 2000, 70 (1), 43–48.
1616. Б. А. Трофимов, С. Н. Арбузова, С. Ф. Малышева, L. Brandsma, Н. К. Гусарова, Пример селективного синтеза вторичного фосфина присоединением фосфина к электрофильному олефину // *Журнал общей химии*, 1994, 64 (9), 1572–1572.
1617. Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов, С. Ф. Малышева, С. И. Шайхудинова, Н. А. Белогорлова, С. Н. Арбузова, К. В. Непомнящих, В. И. Дмитриев, Реакции красного фосфора и фосфина с электрофилами в сверхосновных системах. IX. Присоединение фосфина к винилпиридинам в системе КОН-ДМСО // *Журнал общей химии*, 1997, 67 (1), 70–76.
1618. B. A. Trofimov, Chalcogenation in multiphase superbase systems // *Sulfur Reports*, 1992, 11 (2), 207–231.
1619. Б. А. Трофимов, С. В. Амосова, *Дивинилсульфид и его производные*, Наука, Новосибирск, 1983.
1620. Б. А. Трофимов, А. И. Михалева, *N-Винилпирролы*, Наука, Новосибирск, 1984.
1621. H. G. Richey, M. S. Domalski, Additions of allylic Grignard reagents to o-allylphenol // *The Journal of Organic Chemistry*, 2002, 46 (19), 3780–3783.

1622. P. M. Paduraru, R. T. W. Popoff, R. Nair, R. Gries, G. Gries, E. Plettner, Synthesis of Substituted Alkoxy Benzene Minilibraries, for the Discovery of New Insect Olfaction or Gustation Inhibitors // *Journal of Combinatorial Chemistry*, **2008**, 10 (1), 123–134.
1623. A. Srikrishna, T. J. Reddy, P. P. Kumar, S. J. Gharpure, Enantiospecific synthesis of B-seco-C-aromatic taxanes // *Indian Journal of Chemistry B*, **2001**, 40 (10), 905–914.
1624. B. Achari, S. Bandyopadhyay, K. Basu, S. C. Pakrashi, Studies on indian medicinal plants, part LXXIX // *Tetrahedron*, **1985**, 41 (1), 107–110.
1625. А. Роз, Получение ароматических фторсодержащих соединений через борфториды дмазония. Реакция Шимана in *Органические реакции*, Изд. иностранной литературы, М, 1951, vol. 5, ch. III, p. 155.
1626. *A dictionary of applied chemistry*, Longmans, Green, and Co., London, 1891.
1627. *Органические реакции*, Изд.Иностранной литературы, М, 1942.
1628. I. Devedjiev, G. Borisov, Reaction between 2-Hydroxy Esters of Hypophosphorous Acid and Alcohols // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **1990**, 53 (1–4), 37–42.
1629. CN 107188904, **2017**, S. Zhang, N. Wavery, Z. Zhou, R. Wang, K. Wang, *Preparation method of monoalkyl hypophosphorous acid*.
1630. WO 2020/084147, **2020**, F. Balavoine, D. Compere, C. Llorenscortes, *Novel aminophosphinic derivatives as aminopeptidase A inhibitors*.
1631. G. M. Kosolapoff, L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Wiley-Interscience, NY, 1972, vol. 3.
1632. W. Zhang, G. Ye, J. Chen, Novel mesoporous silicas bearing phosphine oxide ligands with different alkyl chains for the binding of uranium in strong HNO₃ media // *Journal of Materials Chemistry A*, **2013**, 1 (41), 12706–12709.
1633. D. Das, E. V. Goud, S. Annam, S. Jayalakshmi, G. Gopakumar, C. V. S. B. Rao, N. Sivaraman, A. Sivaramakrishna, K. Vijayakrishna, Experimental and theoretical studies on extraction behavior of di-n-alkyl phosphine oxides towards actinides // *Rsc Adv.*, **2015**, 5 (130), 107421–107429.
1634. G. M. Kosolapoff, Isomerization of Alkylphosphites. III. The Synthesis of n-Alkylphosphonic Acids // *J. Am. Chem. Soc.*, **1945**, 67 (7), 1180–1182.
1635. J. R. Van Wazer, C. F. Callis, J. N. Shoolery, R. C. Jones, Principles of Phosphorus Chemistry. II. Nuclear Magnetic Resonance Measurements1 // *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78 (22), 5715–5726.
1636. U. Dietze, Infrarotspektren von Phosphonsäuren. I Alkanphosphonsäuren // *Journal für Praktische Chemie*, **1974**, 316 (2), 293–298.

1637. V. Besse, L. Le Pluart, W. D. Cook, T. N. Pham, P. J. Madec, Synthesis and polymerization kinetics of acrylamide phosphonic acids and esters as new dentine adhesives // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2013**, 51 (1), 149–157.
1638. L. Jacob, M. Julia, B. Pfeiffer, C. Rolando, Selective Demethylation of Mixed Alkyl Methyl Phosphates // *Synthesis*, **1983**, 1983 (06), 451–452.
1639. D. Boczula, A. Cały, D. Dobrzyńska, J. Janczak, J. Zoń, Structural and vibrational characteristics of amphiphilic phosphonate salts // *J. Mol. Struct.*, **2012**, 1007, 220–226.
1640. T. A. Phan, F. X. Perrin, L. Nguyen-Dinh, Synthesis and characterization of decyl phosphonic acid, applications in emulsion polymerization and anti-corrosion coating // *Korean J. Chem. Eng.*, **2018**, 35 (6), 1365–1372, (*Korean J. Chem. Eng.*).
1641. F. M. Wisser, M. Abele, M. Gasthauer, K. Müller, N. Moszner, G. Kickelbick, Detection of surface silanol groups on pristine and functionalized silica mixed oxides and zirconia // *Journal of Colloid and Interface Science*, **2012**, 374 (1), 77–82.
1642. M. Gaboyard, Y. Hervaud, B. Boutevin, Synthèse et Etude Structurale D'acides Alkylphosphoniques a Longue Chaine Hydrocarbonée // *Phosphorus, Sulfur & Silicon*, **2010**, 177 (4), 877–891.
1643. J. S. Owen, J. Park, P.-E. Trudeau, A. P. Alivisatos, Reaction Chemistry and Ligand Exchange at Cadmium–Selenide Nanocrystal Surfaces // *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130 (37), 12279–12281.
1644. S. Chan, H. Goldwhite, H. Keyzer, D. G. Rowsell, R. Tang, Substituted phosphirans // *Tetrahedron*, **1969**, 25 (5), 1097–1103.
1645. D. Zhang, B. Ye, D. G. Ho, R. Gao, M. Selke, Chemistry of singlet oxygen with arylphosphines // *Tetrahedron*, **2006**, 62 (46), 10729–10733.
1646. K. Latham, A. M. Coyle, C. J. Rix, A. Fowless, J. M. White, Effect of ring substituents on crystal packing and H-bonding in a series of halobis(phen)copper(II) arylphosphonic acid complexes // *Polyhedron*, **2007**, 26 (2), 222–236.
1647. US20060135787, **2006**, A. T. Jover, H. H. Buschmann, S. Dahmen, M. Lormann, *Process for preparation of chiral methylpyrazolylthienylmethanols from methylpyrazolecarboxaldehydes and thienylzinc reagents in the presence of chiral ligands*.
1648. C. S. Elmore, M. E. Powell, H. Xiong, Y. Wu, L. J. Wang, D. Saunders, R. A. Urbanek, Preparation of two D2 partial agonists in C-14 and stable isotope labeled forms // *J. Labelled Compd. & Rad.*, **2012**, 55 (9), 359–365.
1649. R. R. Frey, M. L. Curtin, D. H. Albert, K. B. Glaser, L. J. Pease, N. B. Soni, J. J. Bouska, D. Reuter, K. D. Stewart, P. Marcotte, G. Bukofzer, J. Li, S. K. Davidsen, M. R. Michaelides, 7–

- Aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidines as potent multitargeted receptor tyrosine kinase inhibitors // *J. Med. Chem.*, **2008**, 51 (13), 3777-3787.
1650. V. Y. Mortikov, L. A. Rodinovskaya, A. E. Fedorov, A. M. Shestopalov, P. A. Belyakov, Synthesis of heterocyclic compounds from 4-formylpyrazoles // *Russ. Chem. Bull.*, **2014**, 63 (2), 443-456.
1651. C. Wijnberger, C. L. Habraken, Pyrazoles VI: The Electron-Releasing Capacity of the Pyrazole Ring (1) // *J. Heterocycl. Chem.*, **1969**, 6 (4), 545-551.
1652. M. A. Andreeva, A. K. K. Karim, E. A. Denisova, V. P. Perevalov, B. I. Stepanov, R. Y. Mushii, V. I. Seraya, Syntheses, Based on Dimethylpyrazoles .3. Derivatives of Vinylbenzene and 1,4-Divinylbenzene // *Zh. Obshch. Khim.*, **1980**, 50 (10), 2370-2375.
1653. S. P. Mal'tseva, Z. A. Borodulina, B. I. Stepanov, формилирование диметилпиразолов // *Zh. Org. Khim.*, **1973**, 9 (4), 815-817.
1654. C. F. Hobbs, W. S. Knowles, Asymmetric Hydroformylation of Vinyl-Acetate with Diop-Type Ligands // *J. Org. Chem.*, **1981**, 46 (22), 4422-4427, (*J. Org. Chem.*).
1655. G. V. Plotnikova, K. L. Kuznetsov, V. A. Kuimov, N. A. Belogorlova, S. F. Malysheva, A. V. Rychkov, N. K. Gusarova, New flame retardant for PVC plastisol // *Izvestiya Vuzov-Prikladnaya Khimiya I Biotekhnologiya*, **2016**, 6 (3), 100-106, (*Izv. Vuzov*).
1656. O. Herd, A. Hessler, K. P. Langhans, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, N. Weferling, Water-soluble phosphanes 2. New method for synthesis of water-soluble secondary and tertiary phosphanes with sulfonated aromatic residues - crystal-structure of $P(p-C_6H_4-SO_3K)_3 \cdot KCl \cdot 0.5H_2O$ // *Journal of Organometallic Chemistry*, **1994**, 475 (1-2), 99-111.
1657. *Химия и применение ФОС. Труды III всесоюзной конференции*. Наука, М, под ред. Кабачника М.И., 1972.
1658. W. J. Dressick, C. George, S. L. Brandow, T. L. Schull, D. A. Knight, Convenient synthesis of the water-soluble ligand hexasodium tris(4-phosphonatophenyl)phosphine // *J. Org. Chem.*, **2000**, 65 (16), 5059-5062.
1659. E. von Grotthuss, S. E. Prey, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, Dual Role of Doubly Reduced Arylboranes as Dihydrogen- and Hydride-Transfer Catalysts // *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141 (14), 6082-6091.
1660. B. Maryasin, H. Zipse, Theoretical studies of P-31 NMR spectral properties of phosphanes and related compounds in solution // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13 (11), 5150-5158.
1661. А. Гордон, Р. Форд, *Спутник Химика*. Мир, М, 1976.
1662. Справочник химика, **1962**.
1663. А. Ф. Жигач, Д. С. Стасиневич, *Химия гидридов*. Химия, Ленинград, 1969.

1664. P. Patnaik, *Handbook of inorganic chemicals*, McGraw-Hill, NY, 2003.
1665. *Вредные вещества в промышленности*, Химия, М, под ред. Лазарева Н. В., 1965.
1666. A. J. Kirby, S. G. Warren, *The organic chemistry of phosphorus*, Elsevier, London, 1967.
1667. E. Fluck, The chemistry of phosphine in *Inorganic Chemistry (Topics in Current Chemistry)*, Springer, Berlin, 1973, vol. 35, pp. 1-64.
1668. J. N. Li, L. Liu, Y. Fu, Q. X. Guo, What are the pK(a) values of organophosphorus compounds? // *Tetrahedron*, **2006**, 62 (18), 4453-4462.
1669. Р. Клемент, Фосфор, *Руководство по неорганическому синтезу*, под ред. Г. Брауэра, Мир, М, 1985, т. 2, гл. 8.
1670. A. Hessler, S. Kucken, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, Water-soluble phosphanes. 7. Synthesis, coordination chemistry and template reactions of PH-functional bis(phosphinoethyl)amines // *Journal of Organometallic Chemistry*, **1998**, 553 (1-2), 39-52.
1671. W. L. Jolly, The intrinsic basicity of the hydroxide ion // *J. Chem. Educ.*, **1967**, 44 (5), 304.
1672. Соединения фосфора in *Общая органическая химия* Химия, М, под ред. Кочеткова Н.К., Нифантьева Э.Е., Членова М.А. edn., 1983, vol. т. 4, ch. ч.10.
1673. Н. К. Гусарова, А. И. Михалева, Е. Ю. Шмидт, А. Г. Малькина, *Химия ацетилена: новые главы*, Наука, Новосибирск, под ред. ак. М. П. Егорова, 2013.
1674. Y. Yuan, I. Thome, S. H. Kim, D. T. Chen, A. Beyer, J. Bonnamour, E. Zuidema, S. Chang, C. Bolm, Dimethyl Sulfoxide/Potassium Hydroxide: A Superbase for the Transition Metal-Free Preparation of Cross-Coupling Products // *Adv Synth. Catal.*, **2010**, 352 (17), 2892-2898.
1675. W. N. Olmstead, Z. Margolin, F. G. Bordwell, Acidities of Water and Simple Alcohols in Dimethylsulfoxide Solution // *J. Org. Chem.*, **1980**, 45 (16), 3295-3299.
1676. В. А. Трофимов, Acetylene and its derivatives in reactions with nucleophiles: Recent advances and current trends // *Curr. Org. Chem.*, **2002**, 6 (13), 1121-1162.
1677. G. Bettermann, W. Krause, G. Riess, T. Hofmann, Phosphorus Compounds, Inorganic in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000.
1678. Д. И. Менделеев, *Основы химии*, Гос. науч.-тех. изд-во хим. литературы, М, 1948.
1679. В. В. Кормачев, Лабораторный практикум по химии ФОС. **1975**.
1680. W. A. Reeves, F. F. Flynn, G. J. D., Laboratory Preparation of Tetrakis(hydroxymethyl)phosphonium chloride // *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 3923.
1681. S. D. Gokhale, W. L. Jolly, Phosphine in *Inorg. Syn.*, ed. S. Y. Tyree Jr., McGraw-Hill, Inc., NY, 1967, vol. 9, ch. V, p. 56.

1682. В. М. Воротынцев, Г. М. Мочалов, С. С. Балабанов, Синтез фосфина катодным восстановлением расплава белого фосфора // *Неорганические материалы*, **2005**, 41 (12), 1463–1467
1683. V. V. Turygin, A. P. Tomilov, M. Y. Berezkin, V. A. Fedorov, Synthesis of volatile inorganic hydrides by electrochemical method // *Inorganic Materials*, **2010**, 46 (13), 1459–1478, (*Inorg Mater+*).
1684. В. В. Турыгин, д.х.н. автореф. дисс., ФГУП «ГосНИИОХТ», **2011**.
1685. И. В. Воротынцев, А. В. Воротынцев, В. М. Воротынцев, Получение высокочистого фосфина электрохимическим методом с мембранной очисткой продукта // *Экологические системы и приборы*, **2016** (8), 51–61.
1686. Д. Г. Яхваров, Е. В. Горбачук, Х. Р. Хаяров, В. И. Морозов, И. Х. Ризванов, О. Г. Синяшин, Электрохимическое генерирование дианиона P_4^{2-} из белого фосфора // *Известия Академии наук. Серия химическая*, **2014** (11), 2423–2427.
1687. И. Ю. Мареев, В. Ф. Серик, Э. Г. Розанцев, Малоотходный способ синтеза фосфина // *Экология и промышленность России*, **2009** (11), 2.
1688. Я. Я. Шалашова, М. К. Смирнов, С. В. Николашин, В. В. Турыгин, А. В. Худенко, М. Н. Бреховских, В. А. Федоров, Образование фосфина из красного фосфора при электролизе водных растворов // *Неорганические материалы*, **2006**, 42 (3), 278–283.
1689. Ammonia, Amines, Phosphine, Arsine, Stibine, Silane, Germane and Stannane in Organic Solvents in *IUPAC Solubility Data Series*, eds. C. L. Young and P. G. T. Fogg, Pergamon Press, 1985, vol. 21.
1690. M. Baudler, K. Glinka, Open-Chain Polyphosphorus Hydrides (Phosphines) // *Chemical Reviews*, **1994**, 94 (5), 1273–1297.
1691. В. Рамсей, *Краткий учебник неорганической и физической химии*, Изд. М. и С. Сабашниковых, М, 1898.
1692. Я. А. Дорфман, И. М. Юхт, Л. В. Левина, Г. С. Полимбетова, Т. В. Петрова, В. С. Емельянова, Окисление PH_3 и AsH_3 комплексами металлов, свободным и связанным кислородом // *Успехи химии*, **1991**, 60 (6), 1190–1228.
1693. X. Q. Xu, X. A. Miao, N. Liao, N. Y. Wang, D. L. Jin, K. H. Yao, Breakthrough Analysis for Adsorption of Phosphine on 5A Molecular Sieve // *Chemical Engineering & Technology*, **2011**, 34 (1), 140–145.
1694. Ionic Liquids in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2007.
1695. in *Химическая энциклопедия ТРИ-ЯТР*, (Н. С. Зефилов, К. Н. Н., Ю. А. Золотов, и др.), Изд. Большая российская энциклопедия, **1998**.

1696. Ю. М. Воловенко, В. Г. Карцев, И. В. Комаров, А. В. Туров, В. П. Хиля, *Спектроскопия ядерного магнитного резонанса для химиков*, ICSPF, М, 2011.
1697. X. Huangfu, Y. Zhang, P. Chen, G. Lu, Y. Cao, G. Tang, Y. Zhao, Synthesis of mixed phosphorotrithioates from white phosphorus // *Green Chemistry*, **2020**, 22 (23), 8353–8359.
1698. K. G. Pearce, A. M. Borys, E. R. Clark, H. J. Shepherd, Exploring the Reactivity of Donor-Stabilized Phosphenium Cations: Lewis Acid-Catalyzed Reduction of Chlorophosphanes by Silanes // *Inorganic Chemistry*, **2018**, 57 (18), 11530–11536.
1699. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press/Taylor & Francis Group, 88 edn., 2007–2008.
1700. Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов, *Чистые химические вещества*, Химия, М, 4 изд., 1974.
1701. А. З. Миндубаев, А. Д. Волошина, Д. Г. Яхваров, Биологическая деградация белого фосфора: осуществимость и перспективы // *Бутлеровские сообщения*, **2013**, 33 (2), 1.
1702. *Справочник химика*, Химия, М, 1965.
1703. А. Я. Берлин, *Техника лабораторной работы в органической химии*, Химия, М, 1973.
1704. А. З. Миндубаев, Э. В. Бабынин, А. Д. Волошина, Х. Р. Хаяров, Е. К. Бадеева, С. Т. Минзанова, Л. Г. Миронова, Новое в исследованиях биodeградации белого фосфора // *Научные ведомости Белгородского гос. университета. Серия: естественные науки*, **2018**, 42 (3), 308.
1705. G. R. Howland, P. Harteck, R. R. Reeves, The role of phosphorus in the upper atmosphere of Jupiter // *Icarus*, **1979**, 37 (1), 301–306.
1706. R. G. Prinn, J. S. Lewis, Phosphine on Jupiter and Implications for the Great Red Spot // *Science*, **1975**, 190 (4211), 274–276.
1707. J. R. van Wazer, *Phosphorus and its compounds*, Interscience publishers, New York, 1958.
1708. В. И. Федин, М. С. Назаров, В. С. Першенков, Д. В. Кушнерук, В. В. Беляков, М. М. Тихонов, А. В. Головин, Исследование технического красного фосфора методом спектрометрии ионной подвижности // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, **2007**, 73 (8), 37–40.
1709. *Alfa Aesar catalogue. Research, chemicals, metals and materials*, Johnson Matthey, 2002–03.
1710. Патент СССР SU 1068023, **1984**, Х. Штендеке, В. Адам, Ф.-Й. Дани, Й. Кандлер, *Стабилизированный порошкообразный красный фосфор*.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую признательность 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.

Особая благодарность 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., к.х.н. Волкову П.А. за помощь в работе и плодотворные дискуссии. Искреннюю благодарность выражаю профессору Чен-Вей Лю и его сотрудникам (Dong Hwa University, Taiwan)