

Органическая химия элементного фосфора

В.А.Милуков, Ю.Г.Будникова, О.Г.Синяшин

*Институт органической и физической химии имени А.Е.Арбузова
Казанского научного центра Российской академии наук
420088 Казань, ул. Акад. Арбузова, 8, факс (8432) 75 – 2253*

Проанализированы, систематизированы и обобщены сведения об основных достижениях и современных тенденциях развития химии элементного фосфора. Продемонстрированы возможности и преимущества методов получения фосфорорганических соединений непосредственно из белого фосфора. Особое внимание уделено процессу активации и различным превращениям элементного фосфора в координационной сфере комплексов переходных металлов. Обсуждены механизмы реакций белого фосфора с нуклеофильными и электрофильными реагентами. Рассмотрены также электрохимические подходы к синтезу органических производных фосфора на основе белого фосфора.

Библиография — 251 ссылка.

Оглавление

I. Введение	859
II. Активация и превращения молекулы белого фосфора в координационной сфере металла	860
III. Реакции белого фосфора с нуклеофильными и электрофильными реагентами	869
IV. Электрохимические методы синтеза фосфорорганических соединений из элементного фосфора	878

I. Введение

Широкое использование органических производных фосфора в различных областях промышленности предъявляет определенные требования к способам их получения. До последнего времени основными исходными реагентами для синтеза соединений, содержащих органический заместитель у атома фосфора, служили хлориды фосфора и их производные (окси- и тиохлориды). Промышленные методы получения фосфорорганических соединений (ФОС) прямым хлорированием белого фосфора и замещением в них атомов хлора на органические лиганды имеют целый ряд серьезных недостатков. В первую очередь это выделение большого количества вредных и агрессивных отходов (хлористый водород, алкилгалогениды и т.д.), которые наносят ущерб как технологичес-

кому оборудованию, так и окружающей среде. Современные требования экологической безопасности предприятий диктуют необходимость создания технологий производства ФОС, исключая стадию хлорирования. Это вызвало рост интереса к химии элементного фосфора.

Проводимый в течение длительного времени в различных научных центрах мира поиск высокоэффективных методов синтеза ФОС непосредственно из элементного фосфора привел к открытию большого числа новых реакций. Кроме того, были установлены закономерности химического поведения фосфора по отношению к реагентам различной природы.

Элементный фосфор существует в виде двух аллотропных модификаций — белый и красный фосфор. Молекула белого фосфора представляет собой тетраэдр P_4 с длиной связи $P-P$, равной 2.21 Å. Напряжение цикла, а также наличие свободных р-орбиталей и неподеленной электронной пары у каждого атома Р обуславливают его высокую реакционную способность. Красный фосфор имеет полимерную плоскостную слоистую структуру, поэтому он химически более инертен, чем белый фосфор.

Во многих случаях реакции с участием белого и красного фосфора являются однотипными, хотя и различаются скоростью и условиями проведения. По этой причине мы решили рассмотреть их в одном обзоре. Вместе с тем следует отметить, что нерегулярность высокомолекулярной структуры красного фосфора затрудняет изучение механизмов реакций с его участием, а также идентификацию интермедиа-тов, в то время как из строения молекулы белого фосфора однозначно следует, что реакции с его участием идут через раскрытие тетраэдра P_4 . Это позволяет прогнозировать строение промежуточных продуктов и управлять процессом.

В последние 15 лет произошел качественный скачок в химии фосфора. Наибольшее развитие получило направление, касающееся разработки методов активации белого фосфора в координационной сфере комплексов переходных

В.А.Милуков. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИОФХ КНЦ РАН. Телефон: (8432) 73 – 2392, e-mail: miluykov@iopc.knc.ru

Область научных интересов: металлоорганическая химия, химия координационных соединений, химия элементоорганических соединений.

Ю.Г.Будникова. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник того же института. Телефон: (8432) 73 – 2392, e-mail: yulia@iopc.knc.ru

Область научных интересов: электрохимия органических соединений, химия элементоорганических соединений, катализ.

О.Г.Синяшин. Член-корреспондент РАН, профессор, директор того же института. Телефон: (8432) 73 – 9364, e-mail: oleg@iopc.knc.ru
Область научных интересов: химия фосфорорганических соединений, синтез и строение элементоорганических соединений, электро-синтез, химия фуллеренов.

Дата поступления 29 декабря 2004 г.

металлов. Вместе с тем в имеющихся обзорах по химии элементарного фосфора^{1–12} рассмотрены лишь отдельные вопросы, а целостного представления о новых тенденциях развития этой области химии не дается. Мы попытались с современных позиций обобщить и проанализировать опубликованный в последние годы материал по химии элементарного фосфора.

В настоящем обзоре рассмотрены реакции элементарного фосфора, протекающие в сравнительно мягких условиях. Такие реакции позволяют зафиксировать, а в отдельных случаях и выделить, промежуточные продукты, что дает информацию о механизмах процессов. Особое внимание уделено химическому поведению белого фосфора в реакциях с органическими комплексами переходных металлов. Это один из наиболее удобных и перспективных подходов к исследованию путей превращений молекулы P_4 . Установление структуры образующихся при этом интермедиатов является основой для разработки новых каталитических процессов получения фосфорорганических соединений непосредственно из белого фосфора. В данной работе в едином ключе рассмотрено взаимодействие белого фосфора как с органическими, так и с металлоорганическими соединениями, что наглядно демонстрирует связь различных областей химии. Специальный раздел посвящен реакциям белого фосфора с органическими субстратами в условиях электрохимической активации — перспективному методу получения фосфорорганических соединений из элементарного фосфора в мягких условиях.

II. Активация и превращения молекулы белого фосфора в координационной сфере металла

Несмотря на определенные достижения в изучении механизмов образования ФОС из белого фосфора, к настоящему времени эти реакции до конца не исследованы. Основой для поиска и разработки новых методов получения фосфорсодержащих производных является установление закономерностей раскрытия молекулы P_4 и факторов, определяющих образование новых соединений (в том числе структуры интермедиатов и путей их превращений). Высокая реакционная способность самого белого фосфора и нестабильность возникающих в результате его взаимодействия с различными реагентами промежуточных соединений усложняют поставленную задачу. Кроме того, процессы превращения P_4 в целевые продукты требуют довольно жестких условий.

Для правильной интерпретации данных о строении и химических свойствах фосфорных интермедиатов можно воспользоваться принципом изоlobalной аналогии,¹³ ставшим ключевым звеном¹⁴ и своеобразным «мостом между органической и неорганической химией и поддерживающим тем самым неразрывность химии в целом».¹⁵ Согласно данному принципу, «два фрагмента являются изоlobalными, если число, симметрия, приближенная энергия их граничных орбиталей, а также число электронов на них являются похожими — не идентичными, но похожими».¹³ Следовательно, атом фосфора изоlobalен фрагменту CH , что позволяет проводить аналогии между классическими органическими соединениями и фосфорными фрагментами, образующимися при превращениях молекулы белого фосфора.

Одним из наиболее перспективных подходов, позволяющих прояснить сложные процессы раскрытия исходной молекулы P_4 и образования ФОС, является исследование поведения молекулы белого фосфора в координационной сфере комплексов переходных металлов. Атом переходного металла играет роль своеобразного стабилизатора всех фосфорных интермедиатов — от простейшего фосфида-аниона до сложных фосфорных олигомеров P_n , содержащих до 14 атомов фосфора. Реакции таких комплексов с другими

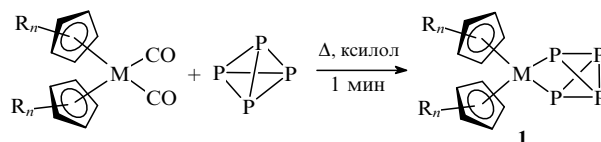
производными переходных металлов и с органическими соединениями могут стать основой для создания процессов и технологий получения фосфорсодержащих органических и элементоорганических соединений фосфора непосредственно из элементарного фосфора (см.^{7,8}).

Исследователи, стремящиеся классифицировать реакции белого фосфора с комплексами переходных металлов, сталкиваются с проблемой идентификации разнообразных продуктов, которые образуются в этой внешне простой реакции. В настоящей работе мы попытались уйти от ранее использованных классификаций. Процесс раскрытия тетраэдра P_4 рассмотрен с точки зрения взаимосвязи структур исходного комплекса (электронное строение металла, наличие свободных и латентных координационных мест, природа и стереохимия лигандов) и фосфорных интермедиатов, стабилизированных в координационной сфере металла. На наш взгляд, данный подход позволит более полно осветить проблему активации белого фосфора в координационной сфере металла и выявить факторы, которые определяют строение фосфорного фрагмента в образующемся металлокомплексе.

1. Производные металлов группы IVB (Ti, Zr, Hf)

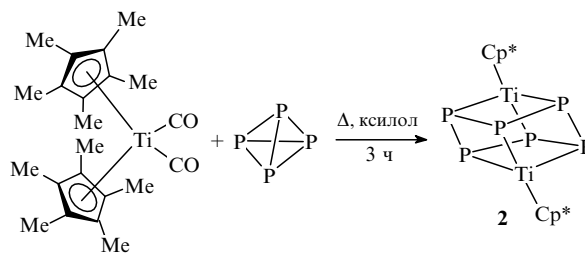
Химическое поведение белого фосфора в реакциях с производными металлов группы IVB исследовано чрезвычайно мало. Вероятной причиной является низкая устойчивость образующихся комплексов, которая с позиций теории жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО)¹⁶ может быть объяснена слабым сродством атомов фосфора (мягких оснований) к атомам металлов группы IVB (мягким кислотам).

Взаимодействие белого фосфора с бис(циклопентадиенил)дикарбонильными комплексами циркония или гафния осуществляется путем элиминирования двух карбонильных лигандов и приводит к бицикло[1.1.0]тетрафосфобутану **1**, стабилизированному в координационной сфере металла.¹⁷ Выходы комплексов **1** практически количественные.



$M = Zr, Hf; R = Bu^t, 1,3-Bu_2^t$.

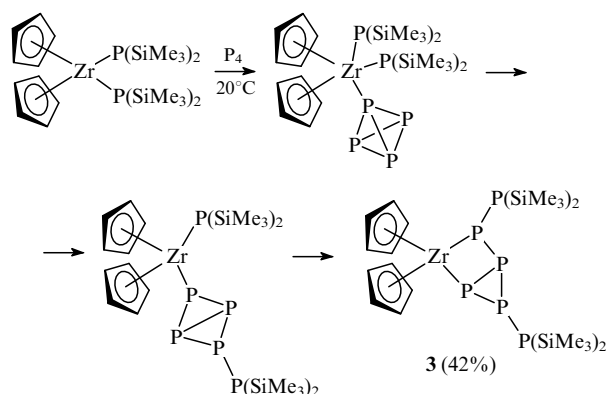
В случае бис(пентаметилциклопентадиенильного) производного титана реакция протекает в более жестких условиях.¹⁸ При этом происходит элиминирование не только СО-групп, но и одного пентаметилциклопентадиенильного кольца. В результате с выходом 19% образуется «трехпалубное» соединение титана **2**, содержащее μ, η^3, η^3 -искаженный гексафосфациклогексан в конформации «кресло». Отметим, что изменение структуры фосфорного лиганда напрямую связано с изменением координационного числа титана.



Cr^* — пентаметилциклопентадиенил.

Структура фосфорного фрагмента зависит и от координационного окружения металла. Замена карбонильных групп

на фосфидные в дициклопентадиенильном комплексе циркония приводит к изменению направления реакции с белым фосфором: вместо комплексов **1** в мягких условиях образуются металлокомплексы **3** с принципиально иными фосфорными лигандами.¹⁹ Предложенная авторами схема процесса включает стадию активирования белого фосфора путем комплексообразования с координационно ненасыщенным атомом циркония и последующую двойную внутри-молекулярную перегруппировку.

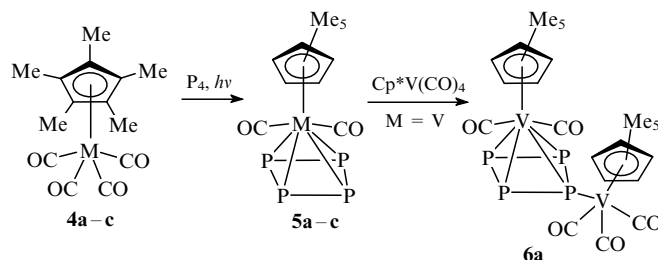


Методом рентгеноструктурного анализа показано, что длина связей P—P в *cyclo*-P₃-фрагменте комплекса **3**, равная 2.213 Å, мало отличается от длины связи в молекуле P₄.

Таким образом, из приведенных примеров видно, что при взаимодействии белого фосфора с комплексами переходных металлов природа лигандов существенно влияет на структуру образующегося фосфорного фрагмента.

2. Производные металлов группы VB (V, Nb, Ta)

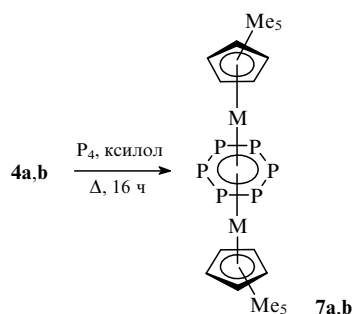
Результаты реакций белого фосфора с (циклопентадиенил)-карбонильными производными металлов подгруппы ванадия — яркий пример зависимости структуры стабилизирующихся в координационной сфере металла полифосфорных фрагментов от условий процесса.^{20–22} Так, фотохимическое замещение карбонильных групп в соединениях **4a–c** на молекулу белого фосфора приводит к смеси продуктов, из которой методом колоночной хроматографии выделены соответствующие металлоорганические тетрафосфациклобутановые производные **5a–c**. В случае ванадия реакция на этой стадии не останавливается, а происходит последующее образование биядерного комплекса **6a**. Интересно отметить, что при взаимодействии с P₄ близкого по структуре 1,3-ди-*tert*-бутилциклопентадиенильного комплекса тантала реакция протекает более сложно, приводя к полиядерному комплексу [(Cr''Ta)(μ₃-P₄)(μ₃-P₂)] (Cr'' — 1,3-ди-*tert*-бутилциклопентадиенил).²²



По данным РСА в комплексе ниобия **5b** наблюдается слабая разупорядоченность атомов фосфора, которую следует рассматривать как начальную стадию распада P₄-кольца на P₃- и P₁-фрагменты.

Проведение этих же реакций в условиях термолиты (кипчение в ксилоле, 16 ч) существенно изменяет структуру обра-

зующихся фосфорных лигандов. Основными продуктами взаимодействия с белым фосфором комплексов **4a,b** были «трехпалубные» соединения **7a,b**, которые содержали в качестве центрального фрагмента *cyclo*-P₆, изолобальный бензолу.^{15, 17, 20, 23}

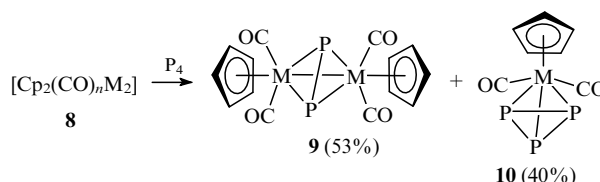


M = V (a), Nb (b).

В спектре ЯМР ⁵¹V производного ванадия **7a** наблюдается септет с константой спин-спинового взаимодействия ¹J(⁵¹V³¹P) = 56 Гц, что служит подтверждением именно такого строения комплекса.

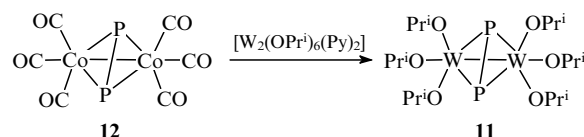
3. Производные металлов группы VIB (Cr, Mo, W)

Реакции циклопентадиенилкарбонильных комплексов металлов подгруппы хрома с белым фосфором являются наиболее изученными. В результате исследований различных научных коллективов были зафиксированы необычные фосфорные интермедиаты, стабилизированные в координационной сфере металла. Так, взаимодействие металлоорганических соединений **8** с белым фосфором приводит к образованию смеси комплексов переходных металлов **9** и **10**, содержащих μ,η²-дифосфорные и μ³-три-фосфациклопропановые лиганды соответственно.^{23–25}



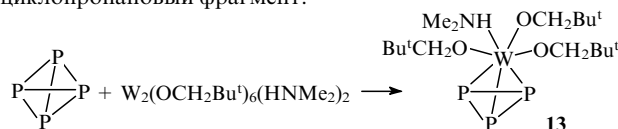
n = 4; M = Mo, W; n = 6; M = Cr, Mo, W.

Согласно теории изолобальных аналогий, оба соединения представляют собой молекулу P₄, в которой один или два атома фосфора заменены на 15-электронный металлоорганический фрагмент (P ↔ M(CO)₃). Для получения алкоголятного комплекса вольфрама **11**, содержащего в качестве дополнительного лиганда μ,η²-координированный дифосфин, была использована реакция переноса последнего из производного кобальта **12**. Процесс протекает в мягких условиях и с хорошим выходом целевого продукта.²⁶

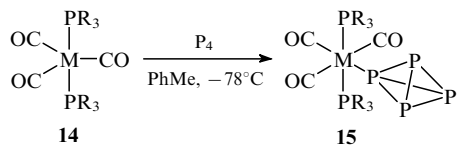


Py — пиридин.

В то же время введение белого фосфора непосредственно в реакцию с алкоголями вольфрама приводит к соответствующему металлокомплексу **13**, содержащему η³-трифосфациклопропановый фрагмент.^{27, 28}



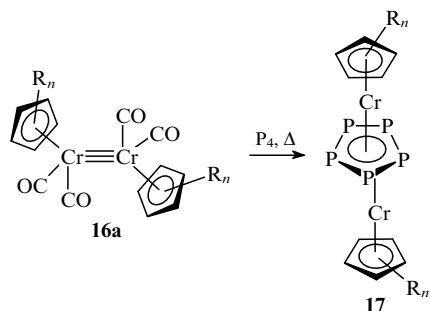
Изменение электронного состояния вольфрама при переходе от катионных к нейтральным комплексам и введение объемных лигандов влияют на структуру образующегося фосфорного фрагмента. Так, координационно ненасыщенные комплексы вольфрама и молибдена **14** при низкой температуре реагируют с образованием производных **15**, содержащих интактную молекулу белого фосфора.²⁹



M = W; R = cyclo-C₆H₁₁ (Cy), Pr^t; M = Mo; R = Cy.

Строение комплексов **15** доказано авторами работы²⁹ методом спектроскопии ЯМР ³¹P, поскольку такие соединения стабильны только в толуоле при температуре ниже -40°C.

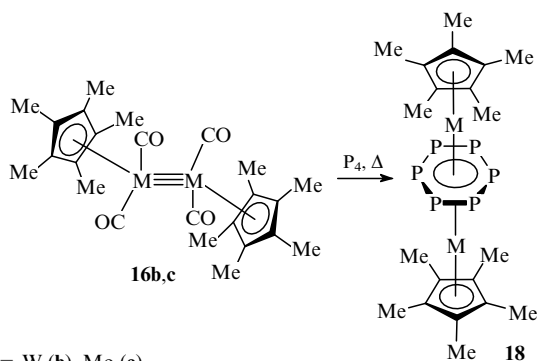
При термоллизе белого фосфора в присутствии бис(циклопентадиенилкарбонил)дихрома **16a** образуется 27-электронный «трехпалубный» парамагнитный (магнитный момент $\mu = 2.07 \mu_B$) комплекс хрома **17**, содержащий μ, η^5 -пентафосфациклопентадиенильный лиганд.³⁰



R_n = Me₅, Bu^t.

Исследование электрохимических свойств соединений **17** методом циклической вольтамперометрии показало, что они могут быть либо обратимо восстановлены ($E_{red} = -0.97$ В), либо обратимо окислены ($E_{ox} = 0.07$ В). Для препаративных целей в качестве окислителя предложено³¹ использовать производные ферроцена $[Cr_2Fe]^+$.

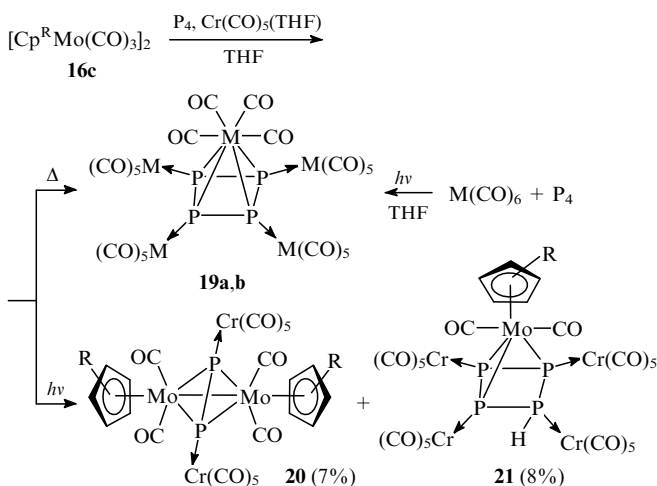
Термоллиз белого фосфора в присутствии аналогичных производных молибдена и вольфрама **16b,c** также протекает с элиминированием всех карбонильных групп и образованием уже 28-электронных «трехпалубных» комплексов **18**, содержащих в качестве лиганда гексафосфабензол.^{23, 32 – 34}



M = W (b), Mo (c).

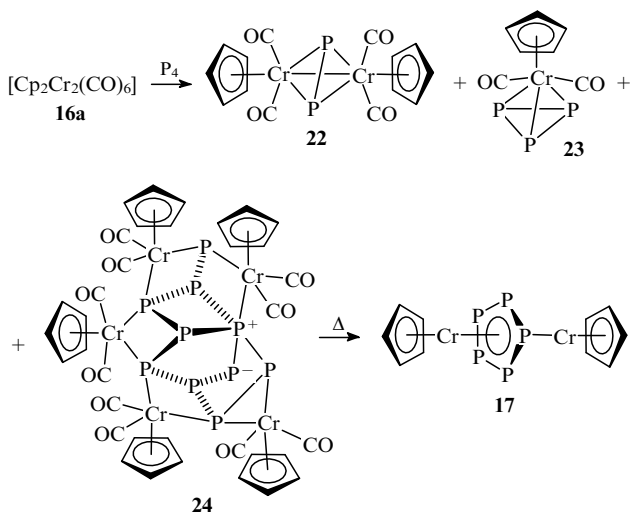
По данным квантово-химических расчетов, проведенных для модельного соединения $[CrMoP_6MoCr]$,³⁵ оптимальное число валентных электронов для данного комплекса равно 28. По этой причине комплексы **18** отличаются высокой термической стабильностью и устойчивостью к окислению кислородом воздуха.

Шеер с соавт.³⁶ предложил метод изучения механизма раскрытия молекулы P₄, заключающийся в проведении реакций с металлоорганическими соединениями в присутствии лабильных комплексов металлов (как правило, Cr(CO)₅(THF)). Данный метод был успешно применен для исследования взаимодействия белого фосфора с димером молибдена $[Cr^R Mo(CO)_3]_2$ (**16c**) (здесь и далее Cr^R обозначает циклопентадиенильный фрагмент, содержащий заместитель R).³⁶ Нагревание смеси реагентов в ТГФ приводит к образованию полиядерного комплекса **19a**, содержащего искаженный тетрафосфациклобутановый фрагмент. Следует отметить, что этот комплекс и аналогичное вольфрамовое производное **19b** были получены ранее при фотолизе смеси белого фосфора и гексакарбонила металла (хрома или вольфрама соответственно).^{37, 38}



M = Cr (a), W (b); R = Bu^t.

При взаимодействии димера **16c** с белым фосфором в присутствии Cr(CO)₅(THF) в фотохимических условиях (облучение УФ-светом) были выделены соединения **20**, содержащие P₂-фрагмент, и необычный комплекс **21**. Образование связи P—H в последнем авторами работы³⁶ объясняли гидролизом связи Mo—P следовыми количествами воды. Моделирование последней реакции на примере взаимодействия молекулы белого фосфора и соединения хрома **16a** (R = H) в отсутствие других хромовых производных привело к образованию двух тетраэдрических комплексов хрома — **22** (состава $[CrCr(CO)_2]_2(\mu, \eta^{2-2}P_2)$), аналогичного производному молибдена **20** и **23** (состава $[CrCr(CO)_2]_2(\eta^3-P_3)$), в котором в качестве лиганда выступает cyclo-P₃-фрагмент), а также полиядерного фосфорсодержащего комплекса **24**.^{24, 39}

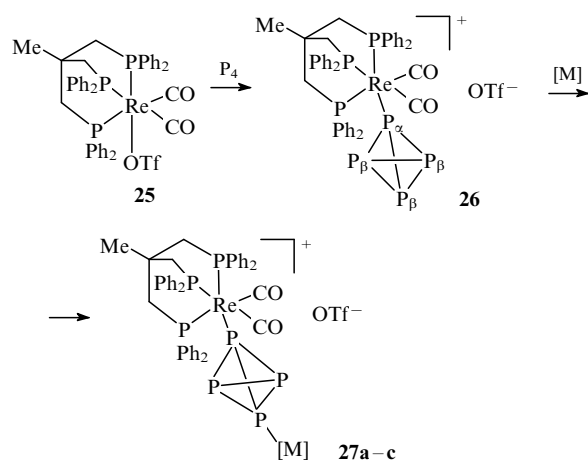


Термолиз данной смеси приводит к трехпалубному комплексу хрома **17** ($R = H$), содержащему пентафоса-циклопентадиенильный лиганд.³⁰ Эта реакция наглядно демонстрирует способность атома фосфора к образованию сложных олигомеров. Следует отметить также трудности, которые возникают при исследовании многокомпонентных реакционных смесей, образующихся при взаимодействии белого фосфора с производными переходных металлов.

4. Производные металлов группы VIIIB (Mn, Re)

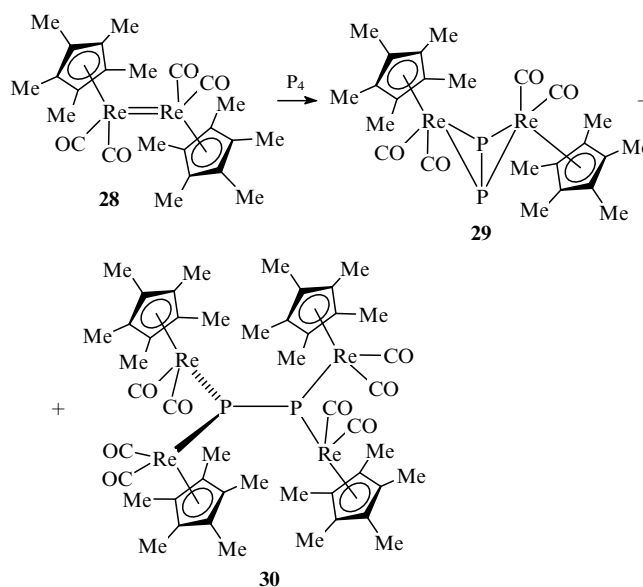
Химические превращения белого фосфора под действием производных металлов подгруппы марганца исследовано чрезвычайно мало. В литературе описано только два таких примера.^{40, 41} Карбонильный комплекс рения **25** с объемным 1,1,1-трис(дифенилфосфинометил)этановым (triphos) лигандом взаимодействует с белым фосфором в мягких условиях с образованием заряженного соединения рения **26**, содержащего в качестве лиганда интактную молекулу P_4 . Свойства последней типичны для производных трехвалентного фосфора.⁴⁰ Так, P_4 -лиганд в комплексе **26** координируется в мягких условиях производными рения и рутения, давая соответствующие гомо- и гетеробиядерные комплексы **27a–c**,⁴¹ также содержащие в качестве лиганда молекулу P_4 .

Образование биядерных комплексов **27** было доказано с помощью спектроскопии ЯМР³¹P. Действительно, комплексы с P_4 -лигандом в отсутствие дополнительного расщепления от ЯМР-активных ядер атомов фосфора или атомов(ионов) металла характеризуются хорошо разрешенной AB_3 -системой. Сигнал атома P_α сдвигается на 200–250 м.д., в то время как положение сигнала P_β практически совпадает с таковым в свободной молекуле белого фосфора.



$[M] = (triphos)Re(CO)_2(OTf)$ (**a**), $Cr^*Re(CO)_2$ (**b**), $Cr^*Ru(PEt_3)_2(OTf)$ (**c**).

Авторы работы⁴² высказали предположение, что комплексы переходных металлов, содержащие в качестве лиганда интактную молекулу P_4 , стабильны только при наличии у атома металла объемных лигандов. Изменение лигандного окружения атома рения приводит к другой структуре конечных продуктов реакции. Так, в результате взаимодействия белого фосфора с 16-электронным интермедиатом $Cr^*Re(CO)_2$, генерируемым из соответствующего димера **28**, образуется смесь комплексов рения **29** и **30**, отличающихся координационным числом и, соответственно, типом координации P_2 -лиганда.^{43, 44}



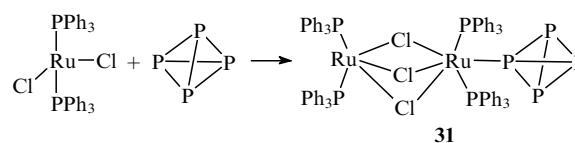
Таким образом, эти примеры доказывают важную роль стерических факторов в реализации различных направлений превращений белого фосфора в присутствии комплексов переходных металлов.

5. Производные металлов группы VIIIB

Наиболее широко представлены в литературе реакции белого фосфора с производными металлов группы VIIIB. Доступность исходных реагентов, легкость протекания процессов, относительная стабильность конечных продуктов — факторы, которые предопределили перспективность таких исследований. В координационной сфере металлов VIIIB-группы удалось стабилизировать практически все типы фосфорных интермедиатов, образующихся при раскрытии тетраэдра P_4 и последующей агрегации фосфорных частиц. Эти комплексы были выделены и охарактеризованы различными физико-химическими методами. Кроме того, именно на примере металлов группы VIIIB удалось продемонстрировать взаимосвязь между строением исходных металло-комплексов (наличие вакантных координационных мест, стерические и электронные характеристики лигандов) и структурой фосфорных фрагментов, координируемых металлом.

а. Производные металлов подгруппы железа

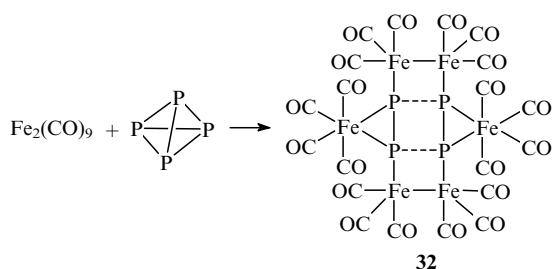
Как уже отмечалось, молекула P_4 может выступать в качестве η^1 -лиганда при наличии у атома металла объемных лигандов.⁴¹ Первый биядерный комплекс **31**, содержащий η^1 - P_4 -лиганд, был получен⁴⁵ при исследовании гидрирования белого фосфора в присутствии гомогенного катализатора — бис(трифенилфосфин)рутений(II)хлорида.



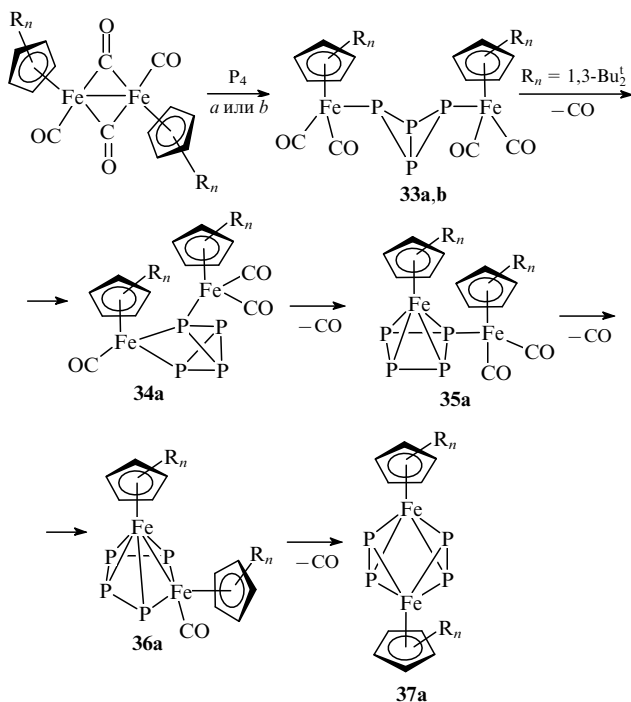
Низкая растворимость и малая устойчивость соединения **31** не позволили авторам работы⁴⁵ полностью охарактеризовать его, был приведен только спектр ЯМР³¹P.

Термолиз смеси белого фосфора и карбонила железа $Fe_2(CO)_9$ приводит к частичному декарбонилированию

последнего. В ходе реакции происходит разрыв четырех связей фосфор–фосфор. В результате образуется кластер **32**, содержащий два разделенных P_2 -фрагмента.⁴⁶

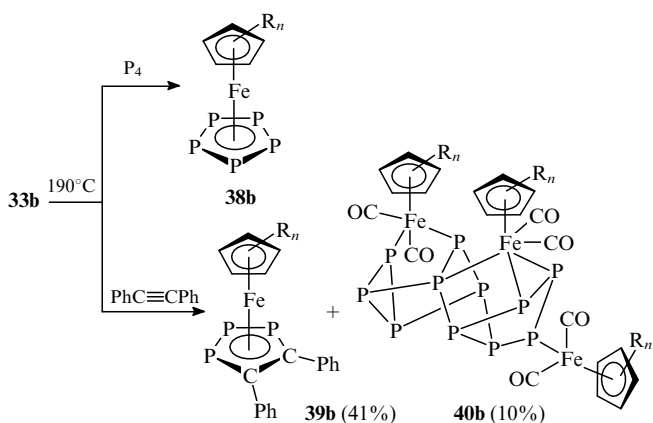


Наиболее важные и интересные результаты были получены при исследовании реакций белого фосфора с циклопентадиенилкарбонильными комплексами металлов подгруппы железа. Среди работ, внесших большой вклад в изучение процесса активации белого фосфора в координационной сфере переходных металлов и механизма раскрытия тетраэдра P_4 , следует отметить статью Шерера с соавт.⁴⁷ Она посвящена превращениям белого фосфора под действием биядерных циклопентадиенилкарбонильных комплексов железа формулы $[Cr^RFe(CO)_2]_2$, которые содержали стерически загруженные лиганды. Было показано, что при фотолизе $[Cr''Fe(CO)_2]_2$ (Cr'' — 1,3-ди-*трет*-бутилциклопентадиенил) образуются два 17-электронных фрагмента $Cr''Fe(CO)_2$, в молекуле P_4 происходит разрыв одной $P-P$ -связи и получается комплекс **33a** состава $[Cr''Fe(CO)_2]_2(\mu, \eta^{4:1}-P_4)$. Последний в условиях реакции теряет одну карбонильную группу и превращается в биядерный аддукт **34a** состава $\{Cr''Fe(CO)_2\}[\{Cr''Fe(CO)\}(\mu, \eta^{1:2}-P_4)]$, в котором геометрия P_4 -лиганда остается по существу неизменной. Последующее фотохимическое элиминирование CO дает 13-электронный комплекс железа **35a**, атом металла в котором легко внедряется по связи фосфор–фосфор с образованием комплекса сэндвичевого типа **36a** с практически планарным пятичленным P_4Fe -кольцом. Потеря комплексов **36a** CO-лиганда обуславливает внутримолекулярную перегруппировку цикла FeP_4 в соответствующий трехпалубный комплекс **37a** состава $[\{Cr''Fe\}_2(\mu, \eta^{4:4}-P_4)]$, в котором тетрафосфабутановый фрагмент связан с двумя эквивалентными остатками $\{Cr''Fe\}$.



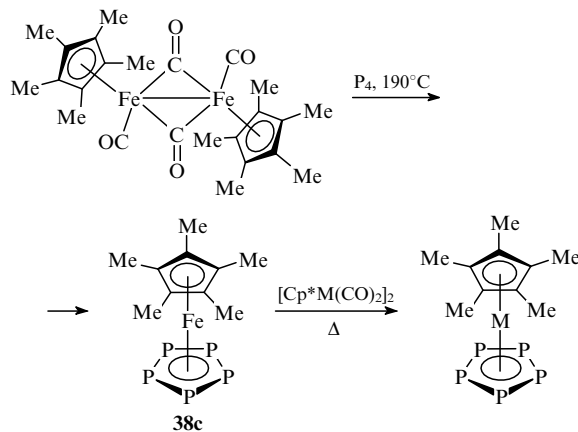
$a - hv$; $b -$ толуол, $110^\circ C$, 2 мин; $R = 1,3-Bu_2^1$ (a), $1,2,4-Bu_3^1$ (b).

Структура биядерного комплекса **33**, содержащего в качестве лиганда бицикло[1.1.0]тетрафосфобутан, первоначально предложенная только на основании спектральных данных,^{47–49} недавно доказана методом РСА для производного **33b** ($R_n = 1,2,4-Bu_3^1$). Авторами работы⁵⁰ показано, что рассматриваемый выше процесс можно остановить на стадии образования соединения **33**, если в циклопентадиенильное кольцо исходного комплекса ввести еще один *трет*-бутильный заместитель. В этом случае реакция с белым фосфором протекает в толуоле при нагревании до $110^\circ C$ в течение 2 мин. Полученный биядерный комплекс **33b** может реагировать с избытком белого фосфора при $190^\circ C$, образуя соответствующий 1,2,4-три-*трет*-бутилпентафосаферроцен **38b**.⁵¹ В этих же условиях из соединения **33b** и дифенил-ацетилен получается сэндвичевый комплекс железа **39**, в котором один из лигандов представляет собой 4,5-дифенил-1,2,3-трифосфациклопентадиен — изоlobalный аналог $cis\text{-}P_5$ -лиганда. В качестве побочного продукта в последней реакции выделен также полиядерный фосфорсодержащий комплекс **40**.



$R = 1,2,4-Bu_3^1$.

Введение пяти метильных заместителей вместо *трет*-бутильных групп в циклопентадиенильное кольцо исходного Fe -комплекса принципиально меняет направление процесса. Установлено, что при термоллизе смеси белого фосфора и бис(пентаметилциклопентадиенил)железодикарбонила $[Cr^*Fe(CO)_2]_2$ в ксилоле образуется пентаметилпентафосаферроцен Cr^*FeP_5 с выходом $\sim 15\%$. Эта реакция стала важным этапом в металлоорганической химии высокорекреационноспособных фосфорных интермедиатов.^{52, 53}



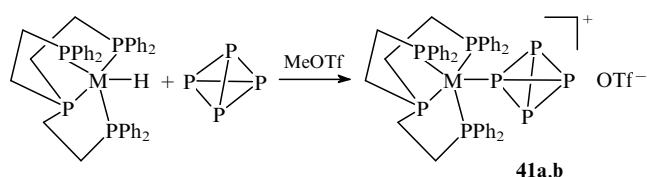
$M = Ru, Os$.

Увеличение температуры процесса до $190^\circ C$ позволило увеличить выход целевого продукта **38c** до 80% .⁵⁴ Сэндвичевые соединения рутения и осмия, содержащие пентафосфациклопентадиенильный фрагмент, были получены с

небольшими выходами при нагревании комплекса **38c** с бис(пентаметилциклопентадиенилметаллдикарбонилами) $[\text{Cr}^*\text{M}(\text{CO})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) при 220–250°C.⁵⁵

6. Производные металлов подгруппы кобальта

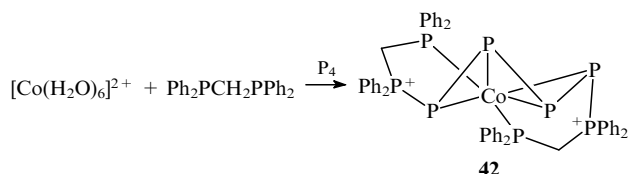
Как было показано выше, комплексы переходных металлов, содержащие интактную молекулу P_4 , стабильны только при наличии объемных лигандов у атома металла.⁴² Производные гидридов кобальта и родия с трис[2-(дифенилфосфино)этил]фосфиновым лигандом являются удобными исходными соединениями для получения комплексов с молекулой P_4 . В результате восстановительного элиминирования гидрид-иона под действием метилтрифторметансульфоната (MeOTf) образуется координационно ненасыщенный интермедиат, который в мягких условиях координирует белый фосфор, давая катионные комплексы **41a,b**, содержащие интактную молекулу P_4 .^{56, 57}



$\text{M} = \text{Co}$ (a), Rh (b).

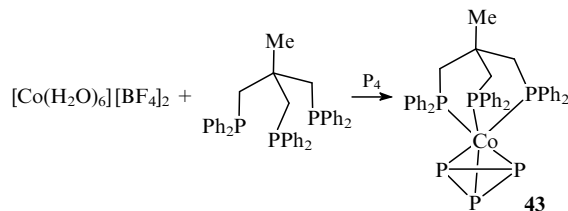
Как и в случае производных W и Mo, комплексы **41a,b** устойчивы только при низких температурах ($< -40^\circ\text{C}$).

Использование в реакциях с белым фосфором комплексов переходных металлов, содержащих в качестве лигандов другие фосфины, приводит к генерированию разнообразных фосфорных фрагментов, которые могут быть стабилизированы в координационной сфере металла. Так, аквакомплексы $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ в присутствии бис(дифенилфосфино)метана дают моноядерный комплекс **42** с необычным P_6 -лигандом, образованным из четырех атомов фосфора молекулы P_4 и двух атомов фосфора фосфина.⁵⁸

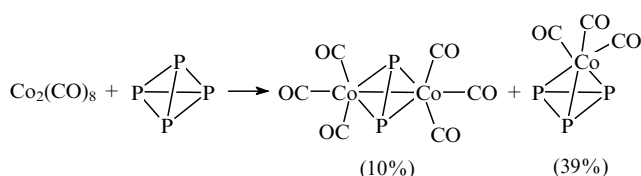


Исследование структуры комплекса **42** методом РСА показало, что все атомы P_4 -фрагмента координированы с атомом кобальта. Длины связей фосфор–фосфор составляют 2.17–2.19 Å, что меньше их значения в молекуле P_4 (2.21 Å).

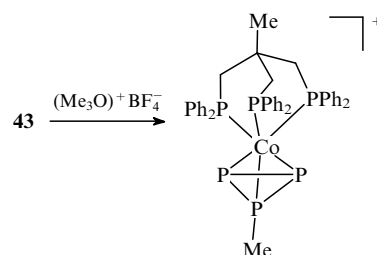
Введение в эту реакцию 1,1,1-трис(дифенилфосфино)метана приводит к производным кобальта **43**, содержащим cyclo-P_3 -фрагмент.⁵⁹



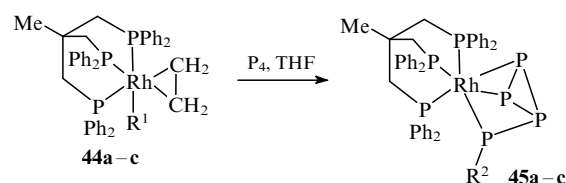
Комплексы кобальта, содержащие аналогичный фосфорный лиганд, образуются также при действии октакарбонила дикообальта на белый фосфор.^{60, 61}



На примере комплекса **43** впервые показана возможность образования в таких системах связи фосфор–углерод: при действии тетрафторбората триметилкобальта происходит метилирование одного из атомов фосфора, структура трифосфациклопропанового фрагмента при этом не изменяется.⁶²

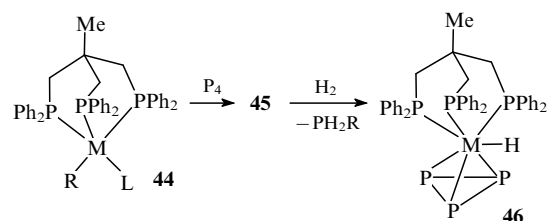


Схему образования cyclo-P_3 -фрагмента при деструкции молекулы P_4 удалось предложить после изучения реакции белого фосфора с соединениями родия и кобальта.^{63, 64} Показано, что тетраэдр P_4 под действием комплексов родия **44a,b** в мягких условиях превращается в необычный $\eta^{2:1}\text{-P}_4\text{R}$ -лиганд, который стабилизируется в координационной сфере металла. Аналогичный Rh-комплекс **45c** получен из гидридного производного **44c**. Такие же превращения известны для иридия.



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ (a), Ph (b); $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Et}$ (c).

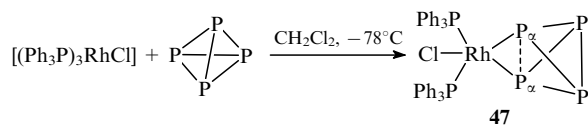
Эти реакции представляют собой одни из первых примеров образования соединений с P-C -связями из белого фосфора с участием комплекса металла, а также первый пример прямого переноса органического фрагмента, медируемого металлом, на координированный в виде тетраэдра фосфор. При гидрировании продукта **45** образуется алкилфосфин RPH_2 и устойчивое неактивное соединение **46** с cyclo-P_3 -лигандом.⁴²



$\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{L} = \text{H}_2$, $\text{R} = \text{H}$; $\text{L} = \text{C}_2\text{H}_4$; $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$.

Генерирование высокореакционноспособного бицикло-[1.1.0]тетрафосфабутана с последующей стабилизацией в координационной сфере металла наблюдается в реакции P_4 с катализатором Уилкинсона или другими плоско-квадратными комплексами Rh(I) или Ir(I) .^{65, 66} При низкой температуре происходит элиминирование одной молекулы три-

фенилфосфина и получается комплекс родия **47**, содержащий η^2 -P₄-фрагмент.

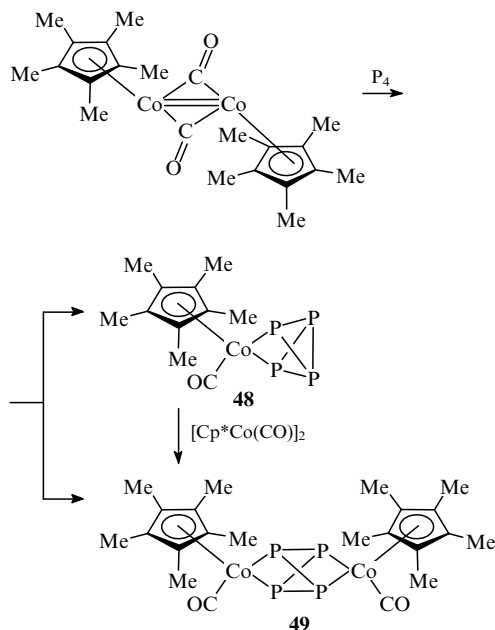


Формально эту реакцию можно рассматривать как окислительное присоединение молекулы белого фосфора, протекающее с одновременным увеличением координационного числа родия.

Строение хлорида (бицикло[1.1.0]тетрафосфабутан)бис-(трифенилфосфин)родия **47** было доказано методом РСА. η^2 -Координация P₄-фрагмента характеризуется увеличением длины связи P_α—P_β до 2.4616 Å. Данный тип координации ранее был предсказан теоретически Олбрайтом и соавт.⁶⁷ на примере модельного комплекса [(PH₃)₂ClRhP₄], для которого η^2 -координация P₄-фрагмента оказалась на 15 ккал·моль⁻¹ выгоднее, чем η^1 -координация.⁶⁷ В то же время расчетные данные не позволяют однозначно ответить на вопрос, сохраняется ли при этих превращениях структура молекулы белого фосфора или реализуется механизм окислительного присоединения вследствие разрыва связи фосфор—фосфор.

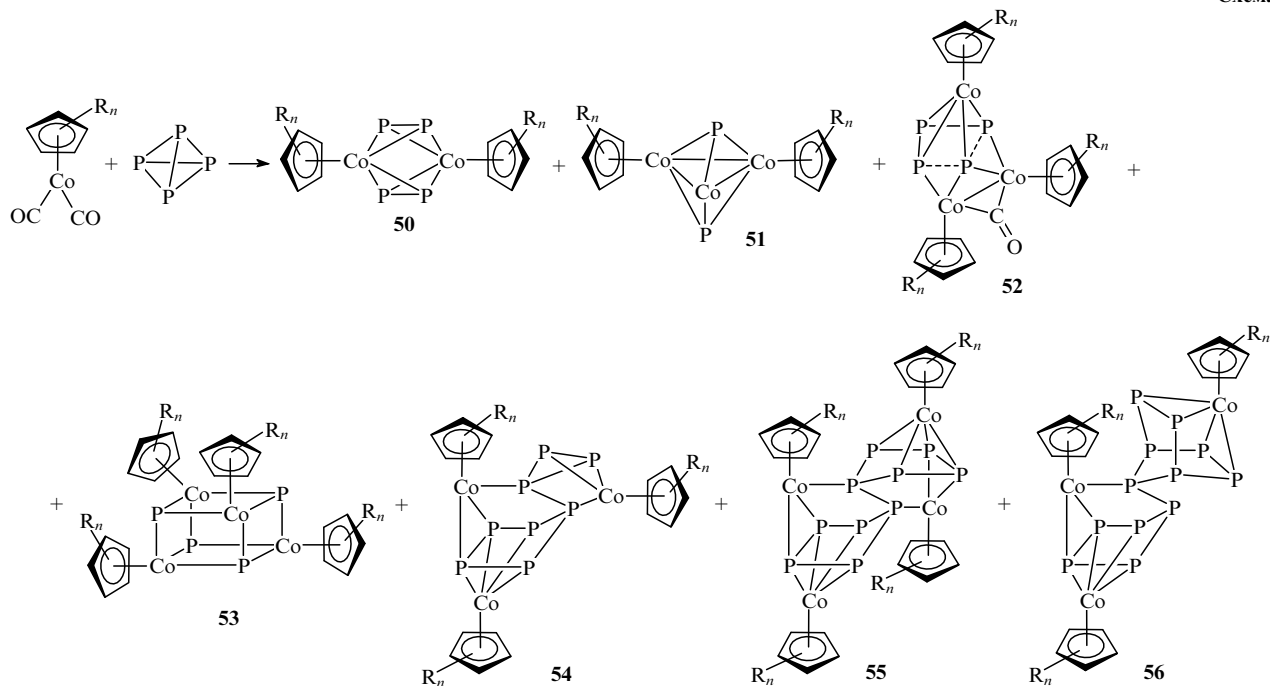
На основании экспериментальных данных можно сделать вывод, что стадия первоначального образования бицикло[1.1.0]тетрафосфабутанового фрагмента является общей при раскрытии молекулы белого фосфора под действием производных переходных металлов. Дальнейшее формирование металлокомплексов является результатом последующих превращений этого интермедиата и зависит от условий проведения реакции (в первую очередь от соотношения реагентов). η^2 -Координация P₄-фрагмента, возникающего при разрыве одной P—P-связи тетраэдра P₄ в металлокомплексе **48**, наблюдается при взаимодействии белого фосфора с димером пентаметициклопентадиенилкарбонилкобальта [Cr*(CO)₂]₂(Co=Co).⁶⁸ В этой реакции может происходить и одновременный разрыв двух связей P—P, в результате чего

образуется комплекс **49** с мостиковым $\mu, \eta^{2:2}$ -тетрафосфациклобутановым лигандом. Отметим, что комплекс **49** был получен с выходом 30% при действии на соединение **48** избытком исходного металлокомплекса.⁶⁸



При введении в реакцию с P₄ аналогичного моноядерного комплекса кобальта происходит полное декарбонилирование атома металла, которое в конечном итоге приводит к целому ряду соединений. Образуются как комплексы **50–53** с координированными высокореакционноспособными фосфорными лигандами, так и продукты их дальнейших превращений, содержащие полифосфорные фрагменты типа P₈, P₁₀ и P₁₂ — соединения **54, 55 и 56** соответственно (схема 1).^{69, 70} Последние выделены из реакционной смеси с небольшими выходами (< 5%).

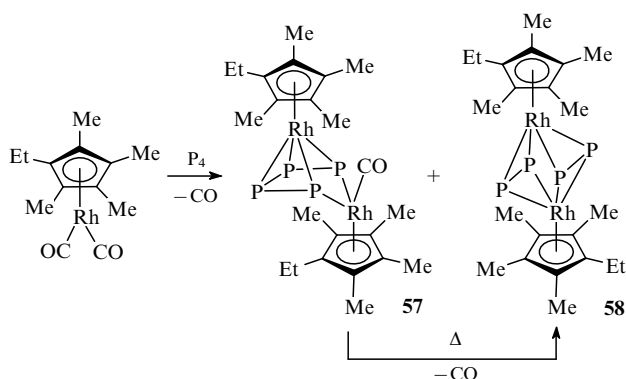
Схема 1



R_n = 1,3-Bu₂¹, 1,2,4-Bu₃¹, Me₃Si.

Аналогичное химическое поведение белого фосфора обнаружено при его совместном термоллизе с комплексами родия и иридия $[\{\text{Cr}^*\text{M}(\text{CO})_n\}_m]$ ($m + n = 3$; $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$).^{17, 68, 71–76}

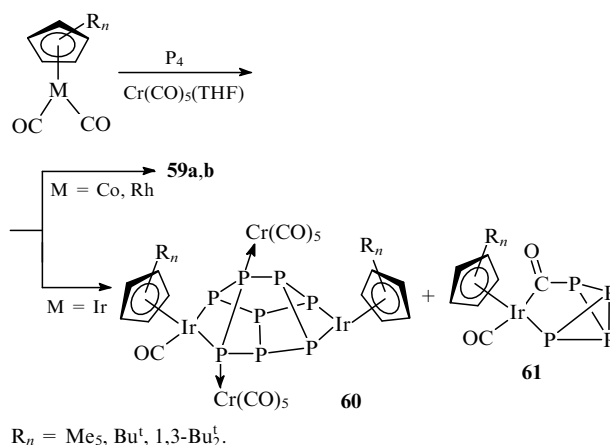
Изучение взаимодействия P_4 с производными родия позволило сделать еще один шаг в понимании процесса раскрытия связей $\text{P}—\text{P}$ в координационной сфере металла и установлении связи структур образующегося фосфорного лиганда и исходного металлокомплекса.¹⁷ Показано, что при термоллизе белого фосфора в присутствии тетраметилэтилциклопентадиенилродийдикарбонила получается комплекс **57**, содержащий два неэквивалентных атома родия. Продолжительное нагревание соединения **57** приводит к потере CO и образованию биядерного комплекса **58**, в котором фрагмент P_4 распадается на два фрагмента P_2 , стабилизированных двумя атомами родия.



Более полная информация о путях раскрытия молекулы P_4 , приводящих к тому или иному фосфорному лиганду, получена при исследовании взаимодействия циклопентадиенилкарбонильных комплексов металлов подгруппы кобальта с белым фосфором в присутствии $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})$. Авторам работ^{74, 77, 78} удалось установить, что процесс начинается с генерирования бицикло[1.1.0]тетрафосфабутана, который образует с соединениями переходных металлов гетерополиядерные комплексы типа **59a,b**. Аналогичные комплексы кобальта были выделены также в отсутствие $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})$.⁶⁸

Декарбонилирование полиядерных комплексов **59a,b** приводит к четырем типам координационных соединений с плоским тетрафосфациклобутановым фрагментом, чего ранее не наблюдалось в случае металлов подгруппы кобальта (схема 2). Преобладающим является продукт координации четырех молекул $\text{Cr}(\text{CO})_5$.

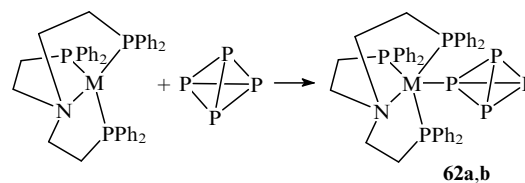
В комплексе **59a** бицикло[1.1.0]тетрафосфабутановый фрагмент является 10-электронным донорным лигандом, что соответствует максимальному значению. В случае производных иридия наряду с комплексом **60** совершенно неожиданно был выделен продукт внедрения карбонильной группы по связи металл–фосфор — соединение **61** (выход 58%).⁷⁹



$R_n = \text{Me}_5, \text{Bu}^t, 1,3\text{-Bu}_2^t$.

в. Производные металлов подгруппы никеля (Ni, Pd, Pt)

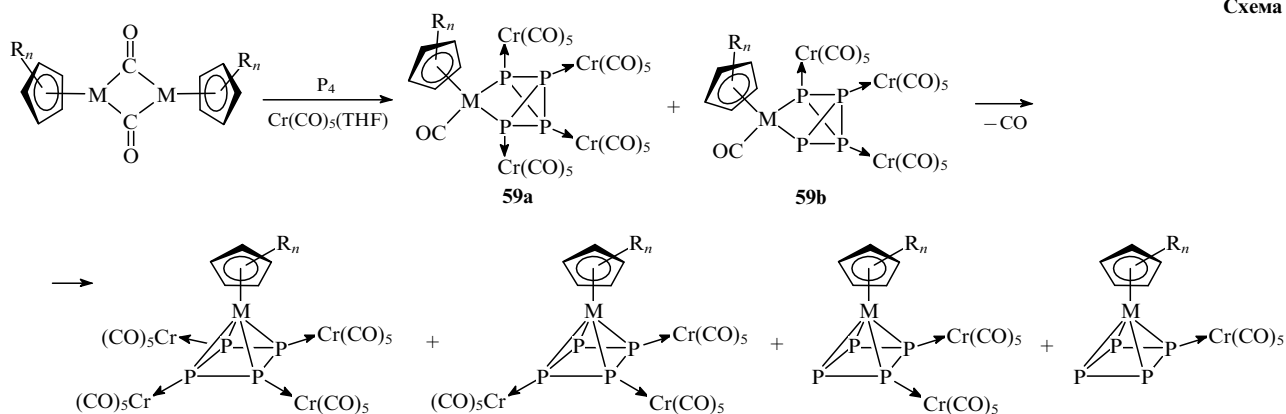
Производные металлов подгруппы никеля, содержащие в качестве лиганда молекулу белого фосфора, были первыми представителями металлокомплексов данного класса.^{6, 7, 15, 80–85} Комплексы $[(\text{NR}_3)\text{M}(\eta^1\text{-P}_4)]$, где NR_3 — трис(2-дифенилфосфиноэтил)амин, $\text{M} = \text{Ni}$ (**62a**)⁸⁶ или Pd (**62b**),⁸⁷ были получены в конце 1970-х гг. Саккони с соавт. при изучении реакций белого фосфора с производными никеля и палладия $[(\text{NR}_3)\text{M}]$ — сильными кислотами Льюиса.



$\text{M} = \text{Ni}$ (a), Pd (b).

Структура комплекса никеля **62a**, малочувствительного к окислению в твердом состоянии, была доказана методом РСА,⁸⁶ который подтвердил наличие η^1 -координации молекулы фосфора с металлом. Из-за координации только одного атома фосфора тетраэдр P_4 превращается в тригональную

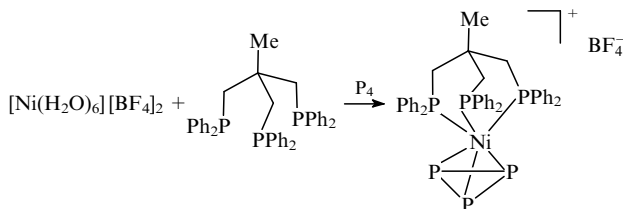
Схема 2



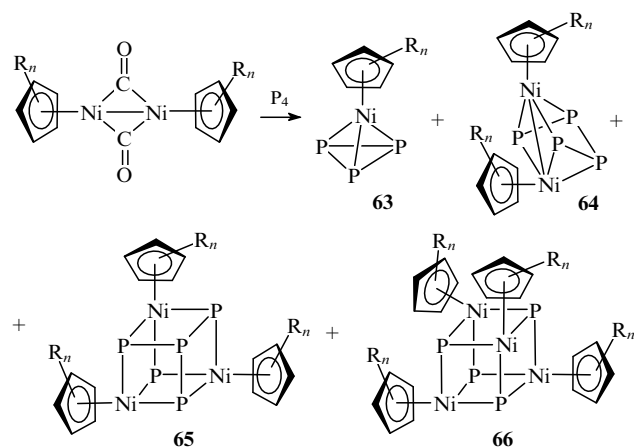
$R_n = \text{Me}_5, \text{Bu}^t, 1,3\text{-Bu}_2^t$; $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$.

пирамиду, что выражается в изменении длин связей $P_\alpha-P_\beta$ и $P_\beta-P_\beta$ (см. ниже).

Изменение стерических и электронных параметров лигандов у атома никеля влияет на направление реакции комплексов никеля с белым фосфором. Так, взаимодействие P_4 с тетрафторборатом никеля в присутствии 1,1,1-трис(дифенилфосфинометил)этана приводит к катионному комплексу, содержащему *cyclo*- P_3 -лиганд.⁵⁹



Превращение молекулы P_4 в координационной сфере металла, имеющего 15-электронную конфигурацию, изучено на примере циклопентадиенилкарбонильных комплексов никеля. Термическая активация белого фосфора под действием димера циклопентадиенилкарбонилникеля завершается образованием смеси продуктов, содержащей 18-электронный комплекс **63** сэндвичевого типа, биядерный комплекс **64** с открытоцепным P_4 -фрагментом и два металлоорганических «кубана»: **65** с разделенными фрагментами P_4 и P_1 и **66** с четырьмя P_1 -фрагментами.^{88, 89} Основным продуктом данной реакции является комплекс **65** (выход 58%).

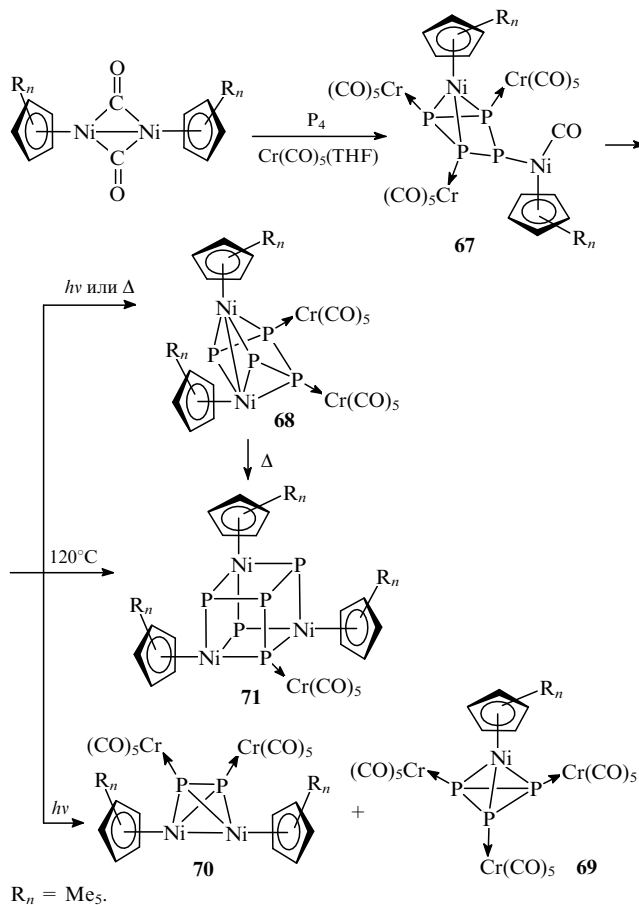


$R_n = \text{Me}, \text{Pr}^n, \text{Me}_5.$

С целью выяснения механизма комплексообразования $[\text{Cr}^R\text{Ni}(\text{CO})_2]$ было проведено исследование этой реакции в присутствии пентакарбонильного комплекса хрома. Оказалось, что при облучении реакционной смеси УФ-светом получается комплекс **67**, содержащий тетрафосфациклобутановый лиганд в необычной конформации искаженного квадрата (схема 3).^{90, 91} Благодаря дополнительной стабилизации образующегося интермедиата **67** объемными $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -фрагментами его удалось выделить и изучить.⁹⁰

Найдено, что дальнейший фотолиз комплекса **67** протекает с элиминированием гексакарбонила хрома и одновременным раскрытием одной из связей $P-P$ тетрафосфациклобутанового фрагмента, в результате которого возникает комплекс **68** с открытоцепным P_4 -заместителем. В качестве минорных продуктов реакции выделены гетероядерные комплексы никеля **69** и **70**, содержащие *cyclo*- P_3 - и P_2 -лиганды соответственно. Образование комплекса **70** авторы работы⁹⁰ объясняют димеризацией высокореакционного промежуточного интермедиата $[\text{Cr}^*\text{Ni} \equiv \text{P} \rightarrow \text{Cr}(\text{CO})_5]$.

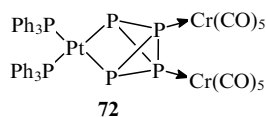
Схема 3



Термолиз комплекса **67** также может приводить к соединению **68**. Последнее при высокой температуре перегруппировывается в кубан **71** с разделенными μ_3 - P - и тридентатным P_4 -лигандами.⁹⁰

Выше было отмечено, что стабилизация P_3 - или P_4 -фрагментов в координационной сфере переходных металлов возможна только при наличии у атома металла объемных лигандов (например, *triphos*). Стабилизирующая роль группировки $\text{Cr}(\text{CO})_5$ обнаружена также в случае производных платины, содержащих в координационной сфере P_4 -лиганд.

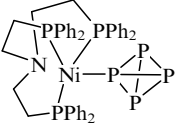
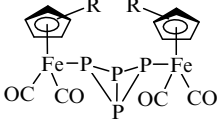
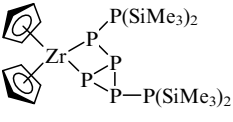
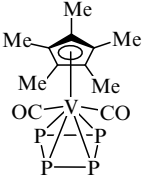
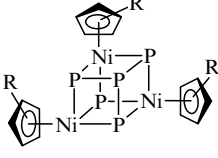
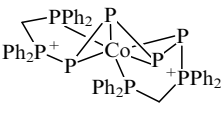
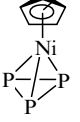
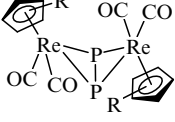
Реакция окислительного присоединения белого фосфора к комплексам платины(0) в присутствии $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})$ позволяет получить соединение **72**, в котором бицикло[1.1.0]-тетрафосфобутановый фрагмент выступает как P_4^{2-} -лиганд, стабилизированный координацией с двумя группировками $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$.⁹²



Таким образом, исследование превращений молекулы белого фосфора под действием комплексов переходных металлов и установление структуры генерируемых при этом и стабилизированных в координационной сфере металла фосфорных интермедиатов позволили установить направления раскрытия тетраэдра P_4 (табл. 1). Кроме того, были выявлены факторы, определяющие образование тех или иных типов фосфорных частиц.

Суммируя сказанное выше, можно предложить общую схему процесса раскрытия и последующих превращений

Таблица 1. Типы фосфорных частиц, образующихся из тетраэдра P₄ и стабилизированных в координационной сфере металла.

Типы частиц	Примеры металлокомплексов
	
	
	
	
	
	
	
	

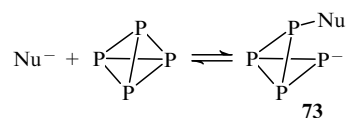
молекулы белого фосфора в координационной сфере переходного металла. Наличие в исходной молекуле четырех неподеленных электронных пар (НЭП) обуславливает образование комплексов, содержащих при атоме металла фрагмент P₄. В случае присутствия дополнительных объемных лигандов (например, triphos) такие комплексы можно выделить в индивидуальном виде. Малый стерический объем лигандов и дополнительные вакантные центры координации у атома металла определяют направление разрыва связи P—P в молекуле P₄ при ее координации с комплексами переходных металлов, сопровождающейся образованием стабилизированного в координационной сфере металла бицикло[1.1.0]тетрафосфобутана. Разрыв связи P—P в последнем приводит к двум типам фосфорных частиц — тетрафосфациклобутатиену и трифосфациклопропану. При разрыве каждой следующей P—P-связи в этих интермедиатах образуется целый спектр высокореакционноспособных фосфорсодержащих фрагментов, многие из которых также удалось стабилизировать в координационной сфере металла.

Данная схема является упрощенной, поскольку не включает процессы агрегации фосфорных интермедиатов. Эти процессы приводят к сложным полифосфорным лигандам P_n (n < 14), которые также могут быть выделены в виде комплексов с переходными металлами.

До настоящего времени практически не исследованы реакции комплексов переходных металлов, содержащих в качестве лигандов P_n-частицы (n ≤ 4) с незамещенным атомом фосфора, с органическими субстратами. В результате таких реакций образуются связи P—C и P—E (где E = O, S, N и т.д.). Эта проблема, несомненно, является чрезвычайно актуальной. Дело в том, что все комплексы, представленные в данном разделе, являются относительно стабильными системами. Применение таких соединений в качестве эффективных катализаторов взаимодействия белого фосфора с органическими субстратами предполагает наличие координационной или электронной ненасыщенности атома металла. Следовательно, объектами исследования должны стать менее стабильные комплексы переходных металлов с фосфорными интермедиатами. Такие комплексы должны проявлять высокую активность в реакциях с органическими и элементоорганическими субстратами, используемыми для синтеза фосфорорганических соединений непосредственно из белого фосфора.

III. Реакции белого фосфора с нуклеофильными и электрофильными реагентами

Взаимодействие элементарного фосфора с нуклеофильными реагентами является наиболее изученным процессом. Опираясь на большой экспериментальный материал, Браун и Хадсон^{93–97} рассмотрели некоторые теоретические аспекты и закономерности этих процессов. Известно, что атомы фосфора в тетраэдре P₄ проявляют слабые нуклеофильные свойства, что подтверждено квантово-химическими расчетами.⁹⁸ Этот факт объясняется тем, что электронная пара каждого атома фосфора локализована в первом приближении на 3S-орбиталях, т.е. сферически распределена вокруг ядра. В частично раскрытой структуре P₄ атомы фосфора становятся более нуклеофильными. С другой стороны, вследствие напряжения в цикле и лабильности P—P-связи атомы фосфора обладают сильными электрофильными свойствами. При атаке нуклеофильным реагентом (Nu[–]) молекулы P₄ образуется фосфид-анион **73** — очень сильный нуклеофил и сильное основание:⁹³

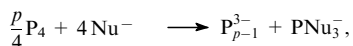
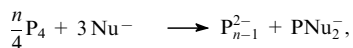
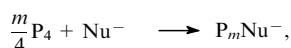


В отсутствие электрофильных реагентов равновесие этой реакции смещено в сторону исходных веществ практически для всех типов нуклеофилов, за исключением самых сильных, таких как карбанионы. Из-за сильных основных свойств (pK_a соответствующей кислоты около 29) фосфид-анион **73** в протонодонорной среде быстро протонируется, образуя неустойчивый интермедиат. Например, если нуклеофилом является гидроксид- или алкоголят-анион, такой интермедиат самопроизвольно разлагается с выделением водорода, фосфина, гипохлорит- и фосфит-анионов.⁹⁹ Чтобы исключить этот нежелательный процесс, необходимо использовать электрофильный реагент, способный конкурировать с протоном. Это было достигнуто в следующих реакциях P₄: с металлоорганическими соединениями в присутствии алкилгалогенидов;¹⁰⁰ с гидроксид-ионом в присутствии альдегидов,¹⁰¹ акрилонитрила и других α,β-ненасы-

ценных соединений;¹⁰² с дисульфидами;¹⁰³ а также с алкогولات-ионами в смеси спирта и тетрахлорметана.^{93–96, 104} Неоднократное проведение нуклеофильной атаки с последующим захватом фосфид-аниона электрофильным реагентом позволяет получать разнообразные продукты в мягких условиях.

Следует отметить, что в абсолютном большинстве случаев процесс раскрытия связей Р–Р в молекуле Р₄ происходит гораздо более сложным образом, чем простое последовательное присоединение нуклеофильных и электрофильных реагентов (в роли последних может выступать и сама молекула белого фосфора). Было показано,^{105, 106} что при раскрытии молекулы Р₄ образование олигомерных полифосфидов является общим процессом. Отрицательный заряд на атоме фосфора, возникающий в результате разрыва первой связи Р–Р под действием нуклеофильного агента, может стабилизироваться за счет быстрого взаимодействия со второй молекулой Р₄ и т.д. Образование твердых темных осадков с высоким содержанием фосфора наблюдалось в реакции Р₄ с дисульфидами,¹⁰³ фениллитием и другими реагентами.^{102, 107}

Самые ранние попытки¹⁰⁰ установить структуру промежуточных фосфорных олигомеров, образующихся при действии карбанионов на Р₄, позволяют предположить, что такие полифосфиды имеют шитую структуру. Дальнейшие исследования свидетельствуют о еще более сложном характере реакций, протекающих через стадию раскрытия молекулы Р₄ под действием нуклеофильных реагентов¹⁰⁸ с последующим диспропорционированием и отщеплением полифосфидных остатков.



где $m > n > p$.

Эти превращения изучали на примере реакций Р₄ с анионами CN[−], Ph₂P[−] и другими нуклеофилами с целью выявления факторов, позволяющих подавить процесс диспропорционирования.¹⁰⁸ Подбор оптимальных условий позволяет в ряде случаев обеспечить селективное образование целевых продуктов из промежуточных фосфорных олигомеров.

1. Реакции белого фосфора с щелочными металлами и магнием

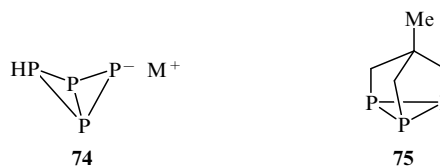
Изучение взаимодействия белого фосфора с щелочными металлами и магнием наглядно продемонстрировало сложности, возникающие при проведении этих внешне простых реакций. Как и в случае комплексов переходных металлов, строение продуктов определяется рядом факторов, в первую очередь стехиометрией реагентов.

Так, нагревание смеси белого фосфора и натрия (атомное соотношение 3 : 1) в ТГФ или диметоксиэтаноле в присутствии межфазного катализатора — 18-краун-6-эфира — приводит к смеси соединений, из которой методом дробной кристаллизации был выделен гексадекафосфид динатрия Na₂P₁₆.¹⁰⁵ Детальное исследование реакционной смеси позволило зафиксировать образование изообального аналога циклопентадиенида натрия (NaCp) — пентафосфациклопентадиенида натрия NaP₅,¹⁰⁹ стабильного только в растворе. Альтернативный способ получения пентафосфациклопентадиенидов щелочных металлов MP₅ заключается во взаимодействии белого или красного фосфора с дигидрофосфидами щелочных металлов MРН₂, взятых в соотношении 5 : 1.^{110, 111}

Удобным методом синтеза NaP₅ является реакция белого фосфора с натрием в присутствии каталитических количеств дибензо-18-краун-6-эфира.¹¹² Отметим, что пентафосфациклопентадиенид-анион P₅[−] является новым перспективным лигандом в металлоорганической химии,^{109, 113} о чем было упомянуто в предыдущем подразделе.

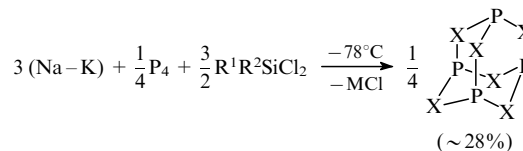
Образование целого ряда полифосфидов в реакциях белого фосфора со щелочными металлами является общим процессом и зависит от многих факторов, в том числе от температуры кипения растворителя. Использование растворителей, имеющих точку кипения ниже, чем температура плавления щелочного металла, способствует образованию полифосфидов.¹¹⁴ Один из подходов, позволяющий уменьшить долю полифосфидов и тем самым способствующий увеличению выходов целевых продуктов, заключается в применении сплава Na–K, имеющего более низкую по сравнению с индивидуальными металлами температуру плавления.

Так, белый фосфор реагирует со сплавом Na–K (1 : 3) или с металлическим Li в присутствии нафталина с образованием солей бицикло[1.1.0]тетрафосфина **74**.¹⁰⁶



Фосфин **75**, имеющий нортрициклановую структуру, был выделен авторами работы¹¹⁵ при изучении реакции Р₄ со сплавом Na–K в присутствии 1,3-дибром-2-бромметил-2-метилпропана MeC(CH₂Br)₃. Отметим, что фосфин **75** в мягких условиях образует с карбонилами металлов M(CO)₅(THF) (M = Cr, W) соответствующие металлокомплексы, в которых металл координируется с одним, двумя или тремя атомами фосфора MeC(CH₂P)₃[M(CO)₅]_n (n = 1, 2, 3).

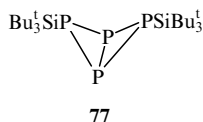
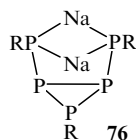
Взаимодействие белого фосфора со сплавом Na–K было успешно применено при синтезе силилфосфинов — базовых реагентов для получения разнообразных производных трехвалентного фосфора. Так, при обработке реакционной смеси триметилхлорсиланом был выделен трис(триметилсилил)фосфин, широко использующийся в химии соединений низкокоординированного фосфора.¹¹⁶ Замена в этой реакции триметилхлорсилана на диметилдихлорсилан позволяет получить силилфосфин (Me₂Si)₃P₄ (выход ~1%) с нортрициклановой структурой. Оптимизация условий процесса, в первую очередь изменение соотношения реагентов, существенно увеличивает выход целевого силилфосфина. Введение в реакцию с белым фосфором сплава Na–K в соотношении (ат.) 1 : 3 с последующей обработкой смеси R¹R²SiCl₂ при −78°C открывает подход к синтезу силилфосфинов, имеющих адамантановую структуру (R¹R²Si)₆P₄ (см. ¹¹⁷).



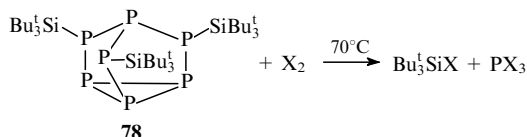
X = R¹R²Si (R¹, R² = Me, Et, Ph).

Данный метод был успешно использован для получения как кремниевых аналогов адамантана типа [R(Me)Si]₆P₄, содержащих разнообразные функциональные группы (например, R = CH₂=CH), так и смешанных силилфосфинов (MeHSi)(Et₂Si)₅P₄.¹¹⁸ Однако из-за стерических и электронных факторов этот подход не может быть применен для синтеза силфосфаадамантанов, содержащих при атоме кремния *трет*-бутильную и фенильную группы.¹¹⁸

В качестве альтернативного пути получения силилфосфинов, содержащих объемную *трет*-бутильную группу, было предложено¹¹⁹ использовать реакции белого фосфора с трис(*трет*-бутил)силицидом натрия (Bu_3^tSiNa) и гексакис-(*трет*-бутил)дисиланом. В результате этих взаимодействий образуется ряд силилфосфинов, содержащих трис(*трет*-бутил)силильную группу: $\text{Na}_2\text{P}_4(\text{SiBu}_3^t)_2$, $\text{NaP}_3(\text{SiBu}_3^t)_2$, $\text{Na}_2\text{P}_5(\text{SiBu}_3^t)_2$ (соединение **76**, $\text{R} = \text{Bu}^t$) и $\text{Na}_2\text{P}_7\text{SiBu}_3^t$.

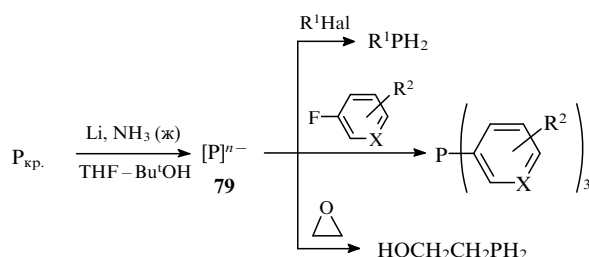


Реакция P_4 с гексакис(*трет*-бутил)дисиланом предположительно протекает по свободно-радикальному механизму. Радикал $\text{Bu}_3^t\text{Si}^\cdot$ генерируется при термическом распаде $(\text{Bu}_3^t\text{Si})_2$ ($T > 100^\circ\text{C}$) и реагирует с белым фосфором, давая соответствующие силилфосфины — $(\text{Bu}_3^t\text{Si})_2\text{P}_4$ и $(\text{Bu}_3^t\text{Si})_3\text{P}_7$ (соединения **77** и **78** соответственно).¹¹⁹ Гептафосфин **78** имеет нортрициклановую структуру и отличается высокой термической стабильностью. Стерическая загруженность Bu_3^tSi -групп приводит к увеличению экзоциклических углов при экваториальных атомах фосфора, но практически не влияет на структуру фосфорного P_7 -скелета молекулы. Под действием хлора или брома при 70°C происходит распад гептафосфина **78** с образованием тригалогенидов фосфора и галогенсиланов.¹¹⁹



$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$.

Еще одним способом уменьшения доли полифосфидов в продуктах реакции и увеличения выхода целевых соединений в реакциях белого фосфора с щелочными металлами является проведение процесса в жидком аммиаке.¹²⁰ Хорошая растворимость в последнем обоих реагентов обуславливает высокие выходы продуктов. Было показано,¹²¹ что при взаимодействии белого фосфора с металлическим натрием в жидком аммиаке происходит образование ранее неизвестного 1,3-диаминотрифосфина $\text{H}_2\text{NPRHPRHNH}_2$, который стабилен только в растворе. Из трех возможных диастереомеров был выделен исключительно *эритро,эритро*-изомер с трансoidalным расположением NH_2 -групп. Восстановление белого фосфора металлическим литием в жидком аммиаке приводит к сложной смеси полифосфидов. В то же время при действии лития на красный фосфор в этих условиях *in situ* генерируется фосфид-анион **79**, который является удобным реагентом для синтеза разнообразных соединений трехвалентного фосфора.¹²²



$\text{R}^1 = n\text{-C}_9\text{H}_{19}, \text{PhCH}_2, \text{cyclo-C}_5\text{H}_9; \text{X} = \text{CH}, \text{N}$.

При реакции фосфид-аниона **79** с алкилгалогенидами с высокими выходами образуются первичные фосфины,¹²³ а с избытком арилфторидов — симметричные триарилфосфины

(выходы 36–60%).¹²⁴ Отметим, что последние могут содержать различные функциональные заместители, в том числе фосфонидимидные, сульфонамидные, 2-оксазольные и нитрильные.

Фосфин $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2$ выделен с выходом 27% в реакции фосфид-аниона **79** с оксираном при -33°C .¹²⁵ При использовании стерически загруженного оксирана — 7-оксабицикло[4.1.0]гептана — хороший выход целевого фосфиноэтанола (60%) был получен при проведении реакции при повышенной температуре (40°C).¹²⁶

Один из интересных вариантов проведения процессов активации элементарного фосфора описан авторами работы¹²⁷. Они предложили для инициирования реакций фосфидов натрия и арилгалогенидов использовать облучение, что позволило получить ряд симметричных и несимметричных триарилфосфинов с хорошими выходами.

При разработке методов синтеза полициклических органофосфинов^{128, 129} удалось получить первый представитель этого класса соединений — тетраизопропилтетрадекафосфин $\text{P}_{14}\text{Pr}_4^i$. Он образуется в реакции белого фосфора с металлическим магнием в присутствии Pr^iPCl_2 .¹³⁰ На первой стадии процесса получается смесь полифосфинов P_9Pr_5^i и P_7Pr_3^i , а также изопропилфосфинов с высоким содержанием фосфора. При последующем термоллизе реакционной смеси наряду с P_9Pr_5^i и P_7Pr_3^i образуется значительное количество менее алкилированных фосфорных производных, содержащих более 9 атомов фосфора в молекуле (в том числе $\text{P}_{14}\text{Pr}_4^i$). В результате систематических исследований обе стадии были оптимизированы. Этот необычный синтетический подход был с успехом использован для синтеза ряда полициклических органофосфинов, таких как $\text{P}_{11}\text{Pr}_3^i$ (см.¹³¹), $\text{P}_{11}\text{Pr}_5^i$ (см.^{132, 133}), $\text{P}_{12}\text{Pr}_4^i$ (см.^{134, 135}), $\text{P}_{13}\text{Pr}_5^i$ (см.¹³⁶), $\text{P}_{18}\text{Pr}_6^i$ (см.¹³⁷), $\text{P}_{18}\text{Pr}_4^i$ (см.¹³⁸), $\text{P}_{20}\text{Pr}_6^i$ (см.¹³⁹) и $\text{P}_{14}\text{Pr}_4^i$ (см.¹³¹). В качестве альтернативного способа получения соединений данного класса может быть использована реакция $(\text{Pr}^i\text{E})_5$ с PCl_3 в присутствии металлического магния.¹⁴⁰

Таким образом, взаимодействие белого фосфора с щелочными металлами, магнием и C-электрофилами может быть успешно использовано для получения ФОС с различными степенями окисления фосфора. Вместе с тем применение данного способа ограничено из-за протекания процессов окислительного элиминирования. Фосфиды металлов, образующиеся при взаимодействии белого или красного фосфора с щелочными металлами, в результате реакций с алкил(арил)галогенидами дают не только соединения со связями $\text{P}-\text{C}$, но и различные полифосфиновые частицы, что уменьшает выход целевого продукта.

Одним из подходов, препятствующих протеканию реакций окислительного элиминирования и образованию полифосфинов, является использование в качестве нуклеофильных агентов органических производных щелочных и щелочноземельных металлов.

2. Взаимодействие белого фосфора с литий- и магнийорганическими соединениями

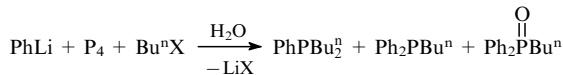
Использование литийорганических соединений позволило впервые получить фосфорорганические соединения со связью $\text{P}-\text{C}$ непосредственно из белого фосфора.¹⁰⁰ Авторы высказали гипотезу, что в реакции образуется смесь фосфидов щелочных металлов и трифенилфосфина:



Однако после гидролиза реакционной смеси трифенилфосфин Ph_3P и дифенилфосфин были выделены только в следовых количествах, а незамещенный фосфин не был даже зафиксирован; основным продуктом оказался фенилфосфин.

Выходы первичных фосфинов в реакции P_4 с Bu^nLi и $PhLi$ составили 9 и 40% соответственно, а с Bu^nMgBr и $PhMgBr$ — 5–7%.¹⁰⁰

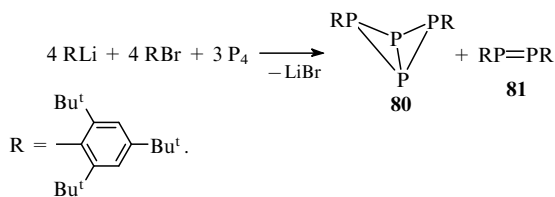
Использование комбинации реагентов — карбанионов, генерируемых из металлоорганических соединений, и электрофилов (например, алкилгалогенидов) — позволило увеличить общий выход фосфорорганических соединений до 70–80%.¹⁰⁰ Так, взаимодействие белого фосфора с фениллитием в присутствии алкилгалогенида после гидролиза приводит к смеси третичных фосфинов и их оксидов.



X = Cl, Br.

Промежуточными соединениями в этой реакции являются органополифосфины, которые, скорее всего, представляют собой сшитые полимерные фосфорные звенья. Их состав определяется соотношением реагентов. Гидролиз этих полифосфинов протекает значительно легче, чем разложение фенилполифосфида лития, поэтому общий выход ФОС не зависит от природы щелочного металла. При изменении стехиометрии реагентов (увеличении доли фосфора) образуется тетрабутилциклотетрафосфин — продукт расщепления двух P–P-связей в тетраэдре P_4 .¹⁰⁰

Введение в реакцию с белым фосфором стерически затрудненного 2,4,6-три-*трет*-бутилфениллития и 2-бром-1,3,5-три-*трет*-бутилбензола позволяет с небольшим выходом получить смесь бис(2,4,6-три-*трет*-бутилфенил)бициклотетрафосфина (**80**), а также бис(2,4,6-три-*трет*-бутилфенил)дифосфена (**81**).¹⁰⁷



Соединение **80** неустойчиво на воздухе и разлагается в хлорированных углеводородах. Попытки превратить его в стабильные соединения четырехкоординированного фосфора путем обработки элементарной серой или триметилсилилазидом были неудачными.

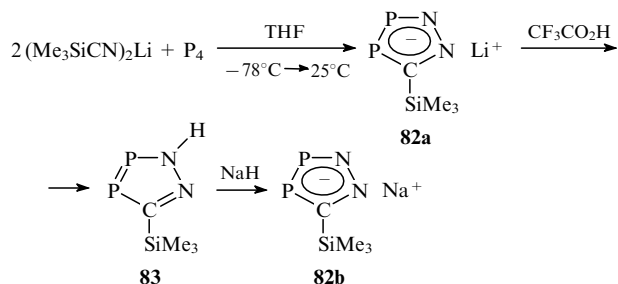
Найдено,^{141, 142} что при взаимодействии белого фосфора с бут-1-иниллитием в жидком аммиаке генерируются бут-1-инилфосфид- и ди(бут-1-инил)фосфид-анионы, которые с алкилгалогенидами $RHal$ ($R = Et, Pr^n$) дают приблизительно равную смесь бут-1-инилдиалкилфосфинов $EtC \equiv CPR_2$ и алкилди(бут-1-инил)фосфинов $(EtC \equiv C)_2PR$.^{141, 142} Суммарный выход фосфинов составляет 15–20%.



$R = Et, X = Br; R = Pr^n, X = Cl$.

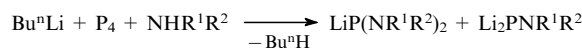
Открытие пентафосфаферроценов⁸³ и разработка методов получения пентафосфациклопентадиенид-иона^{109, 111} стимулировали исследования процессов превращения белого фосфора, направленных на конструирование из него новых лигандов, которые содержали бы в молекуле несколько атомов фосфора. Было высказано предположение, что карбен-анион RC^- может внедряться в молекулу P_4 , приводя непосредственно к иону $[RCP_4]^-$ благодаря стабилизации ароматического фосфорного гетероцикла.¹⁴³ Это подтвердилось при изучении реакции белого фосфора с (триметилсилил)дiazометанидом лития. В качестве единственного продукта была выделена соль с ранее не известным 1,2,3,4-диазафосфолид-анионом **82a**, образующимся в процессе фор-

мального [3 + 2]-циклоприсоединения фрагмента $P \equiv P$ к диазометильному аниону.



Протонирование литиевой соли **82a** трифторуксусной кислотой при низкой температуре дает стабильный 2*H*-1,2,3,4-диазадифосфол **83**, из которого была получена Na-соль **82b**.¹⁴³

Использование диалкиламинов в качестве нуклеофильных реагентов в реакции белого фосфора с Bu^nLi приводит к смеси, состоящей из эквимольных количеств диалкиламинофосфида лития и дилитийалкиламинофосфида.¹⁴⁴



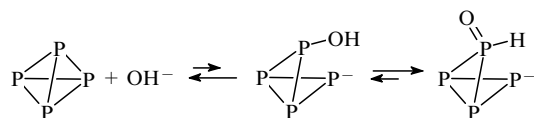
$R^1, R^2 = Alk$.

По-видимому, в этом случае амин первоначально депротонируется до амид-аниона, который атакует молекулу белого фосфора. Образование смеси двух продуктов объясняется разной глубиной нуклеофильной атаки.

3. Взаимодействие белого фосфора с электрофильными реагентами в присутствии гидроксид-ионов

Реакции элементарного фосфора с электрофилами в присутствии гидроксид-аниона являются наиболее изученными процессами. Простота проведения, достаточно мягкие условия и доступность исходных реагентов, а также легкость выделения и установления структуры продуктов обусловили быстрый прогресс данной области химии элементарного фосфора.

Как было показано выше, первым этапом раскрытия молекулы P_4 под действием нуклеофильных реагентов является образование производных бицикло[1.1.0]тетрафосфабутана, причем в отсутствие электрофилов равновесие смещено в сторону исходных соединений. В присутствии гидроксид-иона это равновесие имеет следующий вид:

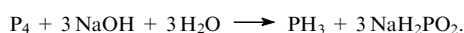


Имеющая место в генерируемых *in situ* P(III)-интермедиатах прототропная таутомерия, на наш взгляд, предопределяет образование в данном процессе соединений четырехкоординированного фосфора. Вместе с тем таутомерное равновесие способствует стабилизации производных бицикло[1.1.0]тетрафосфабутана, что позволяет осуществлять реакции белого фосфора с нуклеофильными реагентами в присутствии электрофилов в достаточно мягких условиях.

Совместное воздействие нуклеофильных и электрофильных реагентов на белый фосфор во многих случаях позволяет последовательно разорвать все связи P–P и получить целевой продукт. Однако процессы нуклеофильного раскрытия тетраэдра P_4 в отсутствие специально введенных в реакцию электрофилов интересны сами по себе и заслуживают специального рассмотрения. На их основе можно синтезировать

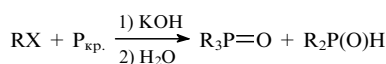
неизвестные полифосфорные структуры, что дает новые сведения о реакционной способности молекулы белого фосфора.

Нуклеофильное расщепление белого фосфора под действием NaOH в воде (или в высокомолекулярном спирте с добавлением поверхностно-активных веществ (ПАВ)) завершается образованием фосфина PH_3 высокой чистоты.^{145–147}



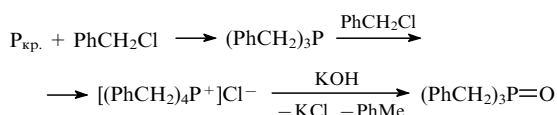
Реакция белого фосфора с H_2O в присутствии HI протекает с выделением PH_3 и образованием фосфористой кислоты H_3PO_3 .¹⁴⁸ Напомним, что диспропорционирование фосфористой кислоты до фосфина PH_3 и фосфорной кислоты — хорошо известная реакция.¹⁴⁹

Взаимодействие элементарного фосфора с электрофильными агентами в присутствии сильных щелочей (так называемые суперосновные среды) является удобным способом получения ФОС.^{1, 150–160} Наиболее важные работы по арилированию и алкилированию элементарного фосфора выполнены Трофимовым с соавт.^{150–159} Как правило, такие реакции проводят в присутствии гидроксидов щелочных металлов в апротонных растворителях (ГМФТА, ДМСО) или в условиях межфазного катализа. Основными продуктами являются третичные фосфины и фосфиноксиды с суммарными выходами до 40%. Отметим, что триалкилфосфины не удается выделить даже при проведении процесса в условиях, полностью исключающих контакт с кислородом воздуха.

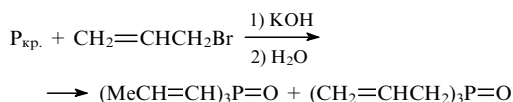


$\text{R} = \text{Et}, \text{Pr}^n, \text{Bu}^n, n\text{-C}_5\text{H}_{11}, n\text{-C}_8\text{H}_{17}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}.$

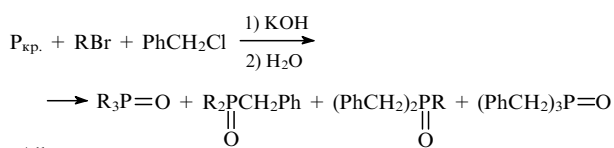
При нагревании до 70–80°C суспензии красного фосфора в системе KOH–ДМСО(или ГМФТА) в присутствии бензилхлорида в основном образуется трибензилфосфиноксид (выход 65%), также выделены небольшие количества трибензилфосфина и хлорида тетрабензилфосфония.¹⁵¹ Так как в реакционной смеси зафиксированы соль фосфония и толуол, альтернативным путем получения фосфиноксида может быть известное разложение гидроксидов фосфония.¹⁵¹



Аллилгалогениды реагируют с красным фосфором при повышенных температурах аналогично, приводя к трис(проп-1-енил)фосфиноксиду и трис(проп-2-енил)фосфиноксиду с выходами 35 и 30% соответственно.^{152, 153}



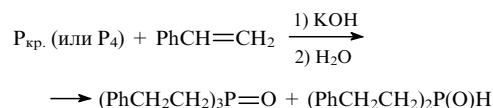
Одновременное фосфорилирование алкилбромидов и бензилхлорида красным фосфором осуществлено при разработке одностадийного метода синтеза труднодоступных несимметричных третичных фосфиноксидов. Оказалось, что выход последних зависит в первую очередь от соотношения исходных органилгалогенидов.¹⁶¹



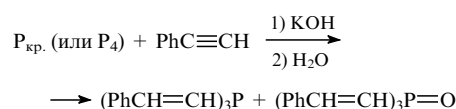
$\text{R} = \text{Alk}.$

Поскольку в этих условиях алкилбромиды подвергаются побочным процессам дегидробромирования и гидролиза и обладают меньшей реакционной способностью по сравнению с бензилхлоридом, для увеличения выхода несимметричных третичных фосфиноксидов предложено использовать двух-трехкратный избыток RBr .

В суперосновных средах KOH–ГМФТА(ДМСО) в качестве электрофильных реагентов могут быть использованы непереломные соединения — акрилонитрил, акриламид, этилакрилат, винилфосфонат, стирол, 4-винилпиридин и производные ацетилена.^{125, 141, 144, 155–159, 162–164} Например, при взаимодействии фосфора со стиролом выделены трис-(2-фенилэтил)фосфиноксид (выход 60%) и бис(2-фенилэтил)фосфинистая кислота как минорный продукт реакции.¹⁵⁵

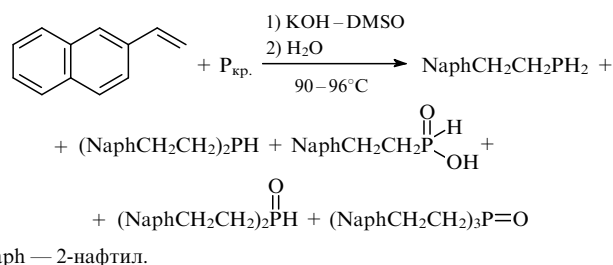


В случае фенилацетилена в соответствии с правилом присоединения нуклеофилов к алкинам¹⁶⁵ наблюдается стереоспецифичное образование трис((Z)-стирил)фосфина с выходом 55%.^{156–158} В качестве побочного продукта был получен трис((Z)-стирил)фосфиноксид.



Для увеличения выхода целевых продуктов предложено проводить дополнительную активацию элементарного фосфора ионизирующей радиацией (электромагнитное излучение рентгеновского и γ -диапазонов); при этом конверсия красного фосфора достигает 97%.^{166, 167} Авторы полагают, что при облучении в слоистой полимерной структуре $\text{P}_{\text{кр.}}$ появляются непарамагнитные катионные и анионные дефекты, которые переходят в радикальные парамагнитные дефекты,¹⁶⁸ обуславливающие высокую активность элементарного фосфора.

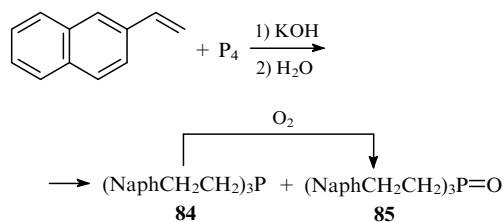
Введение в реакцию с элементарным фосфором 2-винилнафталина позволяет синтезировать неизвестные ранее фосфины и фосфиноксиды с объемными радикалами, которые являются перспективными лигандами для металлокомплексных катализаторов. В случае красного фосфора процесс осуществляется при нагревании реагентов до 90–96°C в суперосновной среде KOH–ДМСО. В реакции образуется смесь соединений — первичных и вторичных фосфинов, фосфиновой кислоты и фосфиноксида — с суммарным выходом до 40%.¹⁶⁹



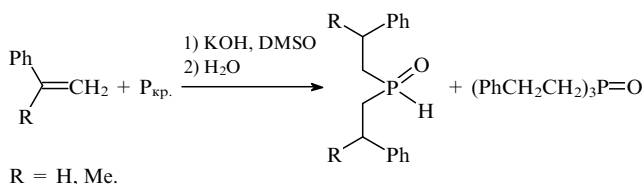
Naph — 2-нафтил.

Степень конверсии белого фосфора в этой реакции в два раза выше, чем степень конверсии $\text{P}_{\text{кр.}}$. Кроме того, увеличение содержания 2-винилнафталина в исходной смеси приводит к большей селективности реакции и образованию в качестве основных продуктов третичных фосфина **84** и фосфиноксида **85** в соотношении 1:5 (суммарный выход

63%). После обработки реакционной смеси кислородом воздуха с выходом 58% был выделен фосфиноксид **85**.¹⁶⁹

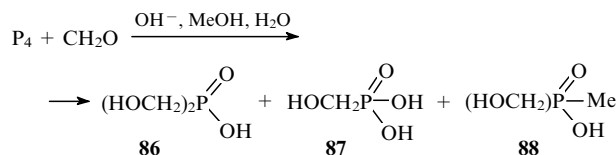


Удобный способ получения фосфинистых кислот был разработан на основе реакций красного фосфора с арилалкенами в апротонных растворителях в присутствии сильных оснований.¹⁶² При введении в реакцию стиролов образуются трис- и бис(2-фенилэтил)фосфиноксиды с выходами до 20%.



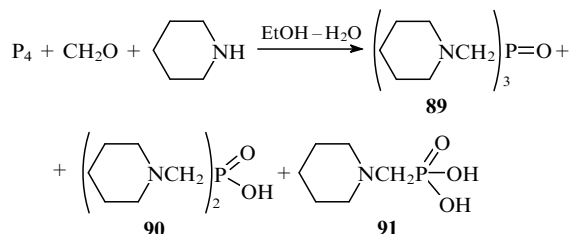
В аналогичных условиях из красного фосфора и 1,1-диалкокси-2-бромэтанов (RO)₂CHCH₂Br (R = Et, Buⁿ) получены трис(2,2-диалкоксиэтил)фосфиноксиды [(RO)₂CHCH₂]₃PO с небольшими выходами (15 и 8% соответственно).¹⁶³

Использование формальдегида в качестве электрофильного реагента в реакции с белым фосфором приводит к смеси бис(гидроксиметил)фосфиновой (**86**), гидроксиметилфосфиновой (**87**) и метил(гидроксиметил)фосфиновой (**88**) кислот.^{101, 144}



На основе взаимодействия белого фосфора с хлористым метилом в присутствии KOH разработан способ получения метилфосфоновых кислот, нашедших широкое применение в качестве антипиренов. В качестве межфазного катализатора были взяты фосфониевые соли.¹⁷⁰

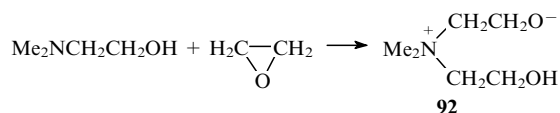
Использование в реакции белого фосфора с электрофилами органических оснований (в первую очередь первичных и вторичных аминов) позволяет в мягких условиях осуществить синтез целого ряда органических производных фосфора. Так, белый фосфор реагирует с формальдегидом в присутствии пиперидина, давая смесь трис(пиперидинометил)фосфиноксида (**89**), бис(пиперидинометил)фосфиновой (**90**) и пиперидинометилфосфиновой кислот (**91**).^{171, 172}



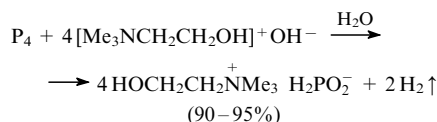
При использовании аминов линейного строения, например Me₂NH и Et₂NH, в реакции образуется также третичный фосфин.¹⁰² Выход продуктов этих превращений зависит от соотношения исходных реагентов, природы растворителя и

pH среды. Было установлено,¹⁰² что в реакцию с P₄ вступает продукт первоначального взаимодействия амина и альдегида — N-гидроксиметилдиалкиламин. Процесс начинается с атаки нуклеофилом R₂NCH₂O[−] молекулы белого фосфора и ускоряется в присутствии основных катализаторов.

Данная гипотеза нашла подтверждение при изучении химического поведения белого фосфора в реакциях со спирто-оксирановыми смесями в присутствии неорганических и органических оснований.^{173–176} Показано, что взаимодействие оксиранов (в частности, этиленоксида) с N,N-димилэтианоламином приводит к бетайну **92**, который может реагировать с белым фосфором.



В качестве модельного соединения в реакции с P₄ был использован также гидроксид β-гидроксиэтилтриметиламмония (холина), в результате был выделен гипофосфит β-гидроксиэтилтриметиламмония.¹⁷⁷

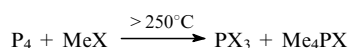


Если к белому фосфору последовательно добавлять этиленоксид и триметиламин, то образуются такие же продукты, как и в реакции с холином.¹⁷⁷

4. Взаимодействие белого фосфора с алкилгалогенидами

Поскольку элементный фосфор проявляет слабые нуклеофильные свойства, то взаимодействие обоих его модификаций с органическими галогенидами обычно осуществляется в жестких условиях.

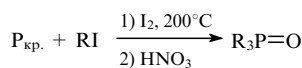
Белый фосфор реагирует с алкил- или арилгалогенидами при температуре >250°C с образованием галогенидов фосфора и солей фосфония.¹⁷⁸



X = Cl, Br.

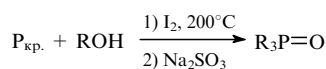
Введение в эту реакцию алкилиодидов или проведение процесса в присутствии элементного иода позволяет увеличить выход целевых продуктов.

Нагревание красного фосфора и низших алкилиодидов RI (R = Me, Et, Buⁿ) в автоклаве при 200°C в присутствии следов иода или тетраиодида дифосфора с последующей обработкой реакционной смеси разбавленной азотной кислотой приводит к третичным фосфиноксидам: Me₃PO (выход 54%), Et₃PO (56%) и Bu₃PO (66%).^{179–181} Разделение этого процесса на две стадии — нагревание каталитических количеств алкилиодида с красным фосфором в присутствии I₂ или соли [IR₃PP⁺R₃]I₅ до 180–230°C и последующее добавление избытка алкилиодида — повышает выход триалкилфосфиноксидов.¹⁷⁹ Например, выход триэтилфосфиноксида достигает 88%. Авторы полагают, что процесс протекает по ионному механизму: в ходе реакции не были зафиксированы свободные радикалы, а УФ-облучение или добавление пероксида бензоила не влияло на ее скорость.



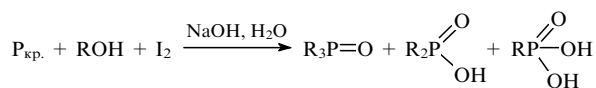
R = Me, Et, Buⁿ.

В качестве алкилирующих агентов для красного фосфора могут быть использованы спирты. Реакция протекает в присутствии иода в жестких условиях. После обработки реакционной смеси водным раствором сульфита натрия выход фосфиноксида достигает 80%.¹⁸²



R = Alk.

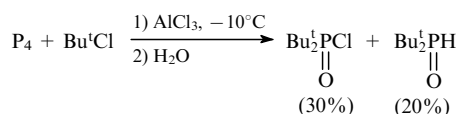
В других условиях, например при кипячении реакционной смеси в водной щелочи, наряду с фосфиноксидами образуются фосфиновые и фосфоновые кислоты.¹⁸³



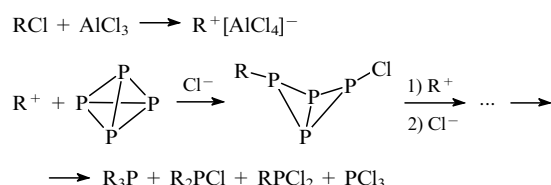
R = Alk.

Введение в аналогичную реакцию ненасыщенных соединений (фторированных ацетиленов и этиленов) в качестве алкилирующих реагентов приводит к третичным фосфинам — дифосфабисциклооктатриенам (выходы < 30%).¹⁸³

Применение катализаторов — галогенидов алюминия — позволяет проводить реакции алкилгалогенидов с белым фосфором в мягких условиях.¹⁸⁴ Так, белый фосфор, растворенный в сероуглероде, взаимодействует с *трет*-бутилхлоридом в присутствии кислот Льюиса уже при $-10^\circ C$. После гидролиза реакционной смеси были выделены ди(*трет*-бутил)фосфиноксид и хлорангидрид ди(*трет*-бутил)фосфиновой кислоты.

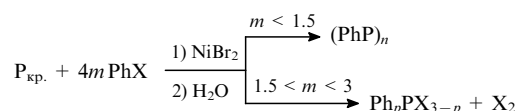


В этой реакции также были использованы другие алкилхлориды. Авторы работы¹⁸⁴ предположили, что хлорид алюминия поляризует связь C—Cl с последующим образованием карбокатиона. Присоединение последнего к молекуле белого фосфора приводит к новому катиону, в котором связь фосфор—фосфор поляризована и способна присоединять хлорид-ион. В результате повторения этих стадий должна образоваться смесь третичного фосфина, диалкилхлорфосфина, алкилдиалхлорфосфина и треххлористого фосфора.



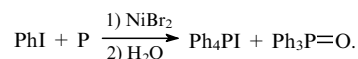
Однако из реакционной смеси авторами работы¹⁸⁴ были выделены только продукты, содержащие две алкильные группы у атома фосфора, что противоречит этой гипотезе.

В качестве катализатора реакции алкил(или арил)галогенидов с красным фосфором исследован бромид никеля. Показано,¹⁸⁵ что взаимодействие красного фосфора с ароматическими производными осуществляется при $200^\circ C$ и приводит к смеси продуктов арилирования. Авторы считают, что бромид никеля одновременно активирует и красный фосфор, и арилгалогенид, а суммарный процесс представляет собой окислительную реакцию. Если молярное отношение [фосфор]:[арилгалогенид] > 6, то в этой реакции образуется свободный галоген.



X = Cl, Br; p = 1, 2, 3.

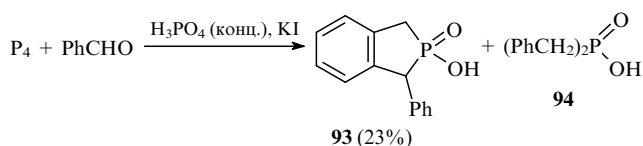
В случае иодбензола после мягкого гидролиза получена смесь соответствующей соли фосфония и трифенилфосфиноксида.



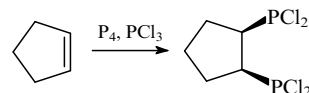
При гидролизе реакционной смеси в присутствии щелочи выход Ph_3PO достигает 95%.¹⁸⁵

В качестве алкилирующих реагентов могут быть использованы диалкилсульфиды. Они реагируют с красным фосфором при $200-400^\circ C$, давая соответствующие третичные фосфинсульфиды R_3PS (R = Me, Et, Buⁿ, Ph).¹⁸⁶ В аналогичную реакцию, приводящую к триметилфосфиноксиду Me_3PO , вступает также диметилловый эфир Me_2O .¹⁸⁶

Следует упомянуть еще несколько синтетических подходов к формированию P—C-связи, базирующихся на химических превращениях молекулы фосфора. Простой одностадийный способ получения изофосфиндолинов восстановлением ароматических альдегидов под действием белого фосфора описан в работе¹⁸⁷. Так, из P_4 и бензальдегида в присутствии иодида калия в растворе концентрированной фосфорной кислоты получены 1-фенил-1,3-дигидро-2λ⁵-бензофосфолиновая кислота (**93**) и небольшое количество дибензилфосфиновой кислоты (**94**).



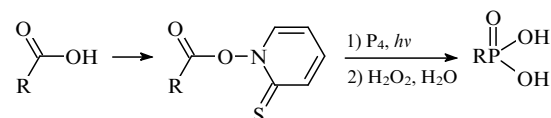
1,2-Бис(дихлорофосфино)этан — важный предшественник для получения хелатных дифосфинов — синтезирован реакцией белого фосфора с этиленом и PCl_3 .^{188, 189} Данный метод был успешно применен для получения 1,2-бис(дихлорофосфино)циклопентана, являющегося базовым реагентом в синтезе хиральных хелатирующих лигандов.¹⁹⁰



5. Радикальные реакции алкилирования белого фосфора

Взаимодействие белого фосфора с алкилгалогенидами, протекающее по радикальному механизму, практически не изучено. К настоящему времени известны только две реакции карбоцентрированных радикалов с элементарным фосфором, которые приводят к фосфорорганическим соединениям.

Так, алкилирование белого фосфора гладко протекает под действием радикалов, генерируемых при фотолизе активированных эфиров карбоновых кислот.¹⁹¹ Процесс инициируется следовыми количествами кислорода и приводит к фосфоновым кислотам.



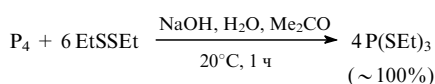
R = Bu^tCH₂CH₂, PhCH₂CH₂, Cy, 1-адамантил.

Источниками С-радикалов служили органические комплексы трехвалентного кобальта, содержащие в качестве лиганда либо диметилглиоксим (dmgH) — $[\text{EtCo}(\text{dmgH})_2(\text{Py})]$, либо тридентатный лиганд $[\text{EtCo}(\text{7-Me-salen})(\text{quil})]$ (quil — 8-гидроксихинолин).¹⁹² Данные комплексы под действием видимого света или кислоты эффективно генерируют карбоцентрированные свободные радикалы. После кислотного гидролиза реакционных смесей удается идентифицировать продукты алкилирования, содержащие у атома фосфора одну или две этильные группы: этилфосфоновую, этилфосфинистую, диэтилфосфоновую и диэтилфосфинистую кислоты (суммарные выходы 30–70%). Авторы полагают, что происходит образование новых, содержащих неидентифицированные полифосфорные фрагменты, комплексов кобальта, которые относительно устойчивы в условиях реакции, но разлагаются в процессе гидролиза.

6. Синтез соединений со связями Р–гетероатом

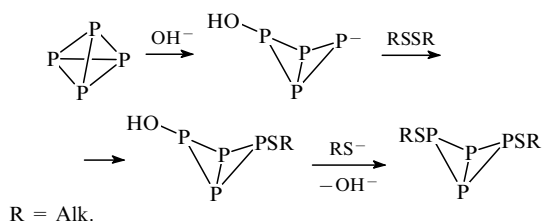
Производные фосфора, которые содержат связь Р–гетероатом (О, S или N), являются важнейшими реагентами в химии фосфора. Они представляют собой полупродукты для получения широкой гаммы веществ, обладающих практически полезными свойствами. По этой причине разработка методов получения таких соединений непосредственно из белого фосфора, минуя стадию хлорирования последнего, имеет большое значение.

При исследовании взаимодействия белого фосфора с дисульфидами установлено,¹⁰³ что реакция протекает только при высокой температуре и имеет свободно-радикальный характер. В результате образуются смеси тритиофосфитов и тетратиофосфатов. Изменение условий реакции — использование апротонных растворителей и различных основных катализаторов (гидроксидов, меркаптидов, амидов или гидридов) приводит к резкому увеличению эффективности и селективности процесса. Так, взаимодействие белого фосфора с диэтилдисульфидом в ацетоне в присутствии каталитических количеств водной щелочи приводит к тритиофосфиту с практически количественным выходом.¹⁰³



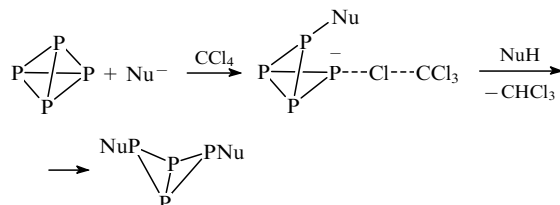
Данная реакция была успешно использована для получения тиоэфиров фосфористой кислоты, содержащих металлоорганический фрагмент (ферроценильный и цимантренильный).¹⁹³ Последние представляют собой удобную модель для получения полиядерных комплексов и различных кластеров.

Образование тритиофосфитов может быть объяснено реализацией механизма бимолекулярного нуклеофильного замещения у атомов фосфора и серы по следующей схеме:

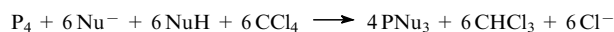


Более перспективный способ получения производных фосфора со связями Р–гетероатом был предложен Леманном,¹⁹⁴ а также Брауном и Хадсоном.^{93–96} Он основан на предположении, что взаимодействие белого фосфора с дисульфидами может быть рассмотрено как окислительно-восстановительный процесс. Поскольку прямая реакция белого фосфора с дисульфидами протекает только в жестких

условиях, процесс проводят в растворе четыреххлористого углерода в присутствии сильных нуклеофилов. Известно, что CCl_4 способен легко образовывать комплексы с переносом заряда (КПЗ) с нуклеофилами. Сам белый фосфор обладает слабыми нуклеофильными свойствами, поэтому для введения в реакцию с CCl_4 его превращали в достаточно сильный нуклеофил¹⁹⁴ действием, например, алкоголят-аниона. Полученный в ходе процесса анион бициклотетрафосфида типа **73** образует КПЗ с CCl_4 . Этот комплекс под действием протонсодержащих реагентов распадается с образованием хлороформа и бициклотетрафосфина.

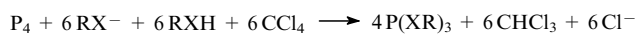


Последовательное повторение этого процесса приводит в итоге к расщеплению всех связей Р–Р в тетраэдре P_4 и образованию соответствующих производных трехвалентного фосфора.



Если производные PNu_3 являются относительно сильными нуклеофилами, они могут окисляться четыреххлористым углеродом в присутствии протонсодержащих реагентов до соединений четырехкоординированного фосфора.¹⁹⁴

Для подавления побочных реакций в синтезе триалкил- или триалкилтиофосфитов используют двукратный по сравнению со стехиометрическим количеством избыток алкоголят- или тиолят-иона. Применение эквивалентного количества алкоголята снижает выходы триалкилфосфита из-за образования диалкилфосфита $(\text{RO})_2\text{PNO}$. Получение диалкилфосфита может быть объяснено либо протонированием исходного фосфид-аниона, либо расщеплением триалкилфосфита до диалкилфосфита и алкилгалогенида под действием кислот.⁹⁶ Оптимальными условиями реакции являются: большой избыток CCl_4 , двукратное количество алкоголята, комнатная температура, сильное перемешивание и кратковременное выдерживание реагентов.

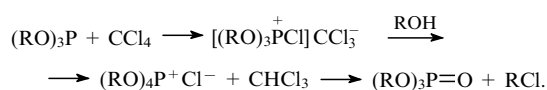


X = O: R = Me (82%), Et (76%), Buⁿ (58%) (см.¹⁰¹);

X = S: R = Alk (< 90%) (см.⁹⁴).

Основная трудность данной методики связана с очисткой триалкилфосфитов, которые образуют устойчивые азеотропные смеси с избытком спирта и CCl_4 . При повторной перегонке эти смеси дают продукты разложения триалкилфосфитов.

При увеличении времени реакции наблюдается образование триалкилфосфата за счет реакции фосфита и CCl_4 в спирте.⁹⁶

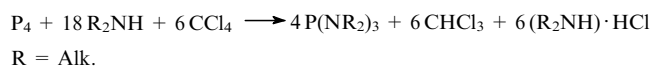


В аналогичных условиях P_4 не реагирует с фенолят- и тиофенолят-ионами. На основании этого факта Браун^{93–96} высказал неверное предположение, что превращение белого фосфора возможно только под действием сильноосновных нуклеофилов. Леманн и соавт.¹⁹⁴ показали, что решающую

роль играет именно нуклеофильность, а не основность анионов PhO^- и PhS^- , причем изменение их концентрации незначительно влияет на скорость реакции. Использование биполярных апротонных растворителей и основания (например, Et_3N) для повышения нуклеофильности этих анионов позволило осуществить синтез трифенилфосфита (выход < 50%) и трифенилтрифтиофосфита (< 80%).¹⁹⁴

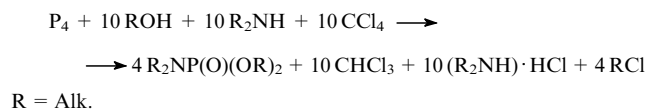
Несмотря на внешнее сходство реакций получения триалкилфосфита и его тиоаналога в системе $\text{P}_4 - \text{CCl}_4 - \text{RXH} - \text{NEt}_3$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$), было обнаружено^{194, 195} их принципиальное отличие — скорость реагирования P_4 с тиолами оказалась значительно выше. Различие в механизмах процессов связано со способностью тиола быстро окисляться до дисульфида. Последний недостаточно нуклеофилен для расщепления связей $\text{P}-\text{P}$, но в кислотно-основной реакции с триэтиламино может генерировать тиолят-ионы — инициаторы распада молекулы P_4 .

Метод, основанный на взаимодействии белого фосфора с протонсодержащими соединениями в присутствии CCl_4 и нуклеофильного реагента, был успешно применен для получения триаминофосфинов. Вторичные амины в этом процессе выступают в роли как протонодонорного реагента, так и основания.¹⁹⁴



Целевой продукт реакции — трис(диалкиламино)фосфин — является сильным основанием и может образовывать стабильные квазифосфониевые соли с катионами $[(\text{R}_2\text{N})_3\text{PCl}]^+$ и $[(\text{R}_2\text{N})_3\text{PCCl}_3]^+$.

Моноамидофосфаты были получены при реакции белого фосфора со смесью диалкиламина и спирта.¹⁹⁴



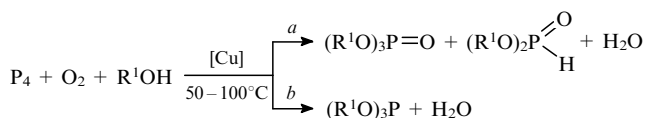
Поскольку образуются также побочные продукты — $(\text{R}_2\text{N})_2\text{P}(\text{O})(\text{OR})$, $(\text{RO})_3\text{PO}$, $(\text{R}_2\text{N})_3\text{PO}$ — выход целевых моноамидофосфатов не превышал 50%.¹⁹⁴

Оригинальный способ получения производных фосфора со связями $\text{P}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{O}$ и N), основанный на использовании в качестве окислителя солей переходных металлов, в первую очередь меди(II), был предложен авторами работ^{196–206}.

Как было показано выше (см. раздел II), молекула белого фосфора может выступать как η^1 - или как η^2 -лиганд. В первом случае тетраэдр P_4 превращается в тригональную пирамиду, направленную вершиной к атому металла, что отражается в увеличении длины связи $\text{P}_\alpha-\text{P}_\beta$ до 2.20 Å по сравнению с длинами связей $\text{P}_\beta-\text{P}_\gamma$ (2.09 Å). Во втором случае длина $\text{P}-\text{P}$ -связи, координированной с атомом металла (2.46 Å), увеличивается на большую величину по сравнению с длиной связи в свободной молекуле фосфора, обеспечивая более сильное разрыхление орбиталей молекулы P_4 . Авторы работы² предположили, что координационно насыщенные соединения $\text{Cu}(\text{II})$, которые содержат неспособные к η^2 -координации тетрафосфора донорные лиганды типа Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , RCO_2^- , характеризуются более низкой каталитической активностью, чем координационно ненасыщенные комплексы, осуществляющие η^1 - и η^2 -типы связывания.^{196–199} Подтверждением данной гипотезы может служить тот факт, что добавление пиридина к первым приводит к резкому увеличению скорости реакции.

Установлено,^{196–199} что реакция белого фосфора со спиртами идет селективно. Она протекает в присутствии солей

двухвалентной меди при небольшом нагревании реагентов в растворе ароматического углеводорода в атмосфере O_2 .



$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^n, \text{Bu}^n, \text{Bu}^i, n\text{-C}_5\text{H}_{11}, \text{iso-C}_5\text{H}_{11}, \text{Ph}, p\text{-Tol.}$

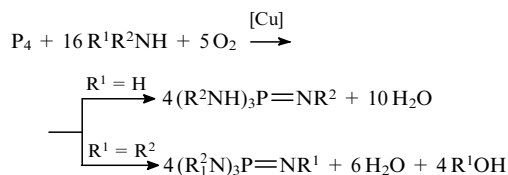
$a - [\text{Cu}] = \text{CuCl}_2, \text{CuBr}_2; b - [\text{Cu}] = \text{CuSO}_4, \text{Cu}(\text{O}_2\text{CR}^2)_2$

$(\text{R}^2 = \text{Me}, \text{Pr}^n, n\text{-C}_{17}\text{H}_{35}, \text{Ar}).$

Направление процесса зависит от используемых солей меди(II). В случае галогенидов образуются преимущественно фосфаты и диалкил(или арил)фосфиты, а в случае сульфатов и солей карбоновых кислот — триалкил(или арил)фосфиты.²⁰⁰

В инертной атмосфере соединения меди(II) реагируют с белым фосфором в арен-спиртовых растворах с восстановлением до солей меди(I) или металлической меди, которые могут быть окислены кислородом воздуха до двухвалентного состояния металла.

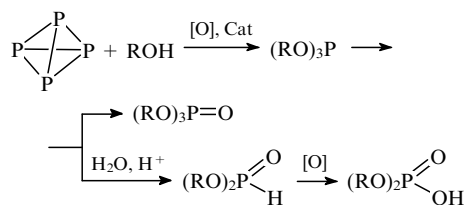
Комплексы меди(II) проявляют высокую каталитическую активность в реакциях окислительного сочетания P_4 с первичными и вторичными аминами,^{201, 202} в которых образуются фосфаазосоединения. Амины реагируют с P_4 на один-два порядка быстрее, чем спирты. В атмосфере аргона белый фосфор восстанавливает $\text{Cu}(\text{II})$ до $\text{Cu}(0)$.



$\text{R}^1 = \text{H}; \text{R}^2 = \text{Et}, \text{Cy}, \text{PhCH}_2; \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Et}, \text{Cy}, \text{PhCH}_2.$

В реакции красного фосфора со спиртами под действием солей меди(II) образуются триалкилфосфаты и диалкилфосфаты.^{202–205} Процесс проводят как в инертной атмосфере, так и в присутствии кислорода воздуха. В последнем случае кислород и красный фосфор расходуются только на образование органических фосфатов, выходы которых в пересчете на исходные реагенты составляют ~100%. Окислительное $\text{P}-\text{O}$ -сочетание красного фосфора с гликолями в диоксане приводит к линейным и циклическим алкиленфосфатам.

Позднее были найдены другие варианты успешного проведения окислительного алкоксилирования белого фосфора.²⁰⁶ В этих реакциях помимо окислителя (кислорода или NaBrO_3) необходимо использовать соокислитель и катализатор.



$[\text{O}] = \text{O}_2, \text{NaBrO}_3 + \text{соокислитель} (\text{CuCl}_2, \text{NaNO}_2, \text{FeCl}_3, \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2);$

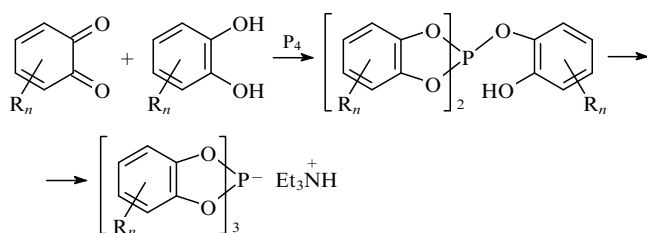
$\text{Cat} = \text{PdCl}_2, \text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3, \text{RuCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}.$

При окислении элементарного фосфора кислородом в присутствии органических соединений образуется ряд производных. Так, при исследовании механизма окисления белого фосфора в присутствии фенола в воде было обнаружено 17 продуктов реакции, основные из них — фосфоновые

кислоты.^{206, 207} В некоторых случаях удалось достичь селективности образования тех или иных соединений. Например, белый фосфор быстро и селективно окисляется кислородом до триалкилфосфата в смесях бензол–спирт в присутствии иода и нитрита натрия при 20–60°C.²⁰⁸

Медленное окисление белого фосфора кислородом в этилендиамине приводит к монофосфиту этилендиаммония $[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]^+ [\text{PHO}_3]^-$ (см.²⁰⁹).

Для получения фосфоранов в качестве окислителей могут быть использованы бензохиноны. Так, основными продуктами реакций белого фосфора с *o*-бензохинонами, протекающих в присутствии брома или дифенилдиселенида, являются фосфораны общей формулы $\text{P}(\text{O}_2\text{C}_6\text{R})_2\text{X}$ ($\text{R} = \text{Cl}_4, \text{Br}_4, \text{Bu}^t_2\text{H}_2$; $\text{X} = \text{Br}, \text{SePh}$).²¹⁰ Исследование таких реакций методом спектроскопии ЭПР позволило зафиксировать присутствие *o*-семихиноновых радикальных частиц. УФ-Облучение или термолиз смеси белого фосфора и замещенных *o*-бензохинонов в присутствии производных пирокатехина также приводит к соответствующим фосфоранам.²¹¹



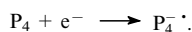
$\text{R}_n = \text{H}, 3,5\text{-Bu}_2^t, 3,6\text{-Bu}_2^t, 3,4,5,6\text{-Cl}_4, 4\text{-Ph}_3\text{C}$.

Добавление безводного хлорида меди(II) значительно ускоряет эту реакцию и повышает выход фосфоранов до 40–60%; при этом медь(II) восстанавливается до одновалентного состояния.

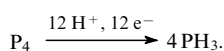
IV. Электрохимические методы синтеза фосфорорганических соединений из элементарного фосфора

Исследование электрохимического поведения самого белого фосфора и возможностей применения электрохимии для синтеза ФОС находится на начальном этапе, поэтому число таких работ невелико. Основной вклад в развитие этого направления химии внесли российские научные школы под руководством А.П.Томилова и Ю.М.Каргина.

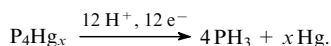
В работе²¹² показано, что электрохимическое восстановление белого фосфора в апротонной среде на ртутном капельном электроде происходит необратимо (потенциал полуволны $E_{1/2} = -1.55$ В относительно донной ртути в ДМФА). Расчетное число принятых электронов зависит от концентрации P_4 . Было высказано предположение, что первой стадией процесса восстановления является одноэлектронный перенос с образованием анион-радикала:



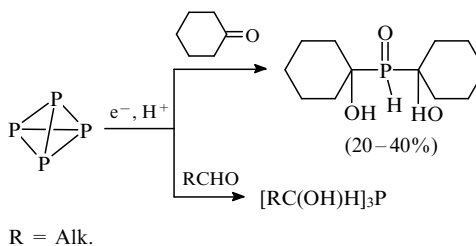
В присутствии активных доноров протонов, которые быстро протонируют промежуточные анионы, происходит разрыв всех связей $\text{P}—\text{P}$ в молекуле белого фосфора и образуется фосфин.



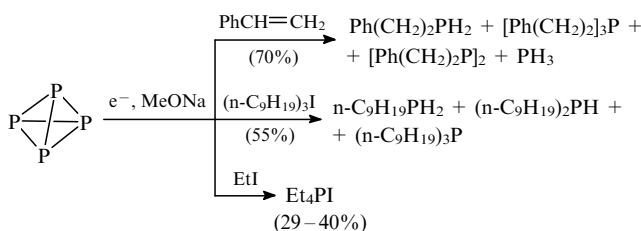
В спиртовых растворах белый фосфор восстанавливается через образование промежуточного хемосорбированного продукта $\text{P}_4/(\text{Hg})_x$.²¹³



Электрохимическое гидрирование белого фосфора представляет практический интерес как метод синтеза фосфина. Этот процесс был детально изучен с применением свинцового катода.^{214, 215} Данные исследования положили начало одному из важных направлений электросинтеза ФОС: восстановлению белого фосфора в протондонорной среде на катоде с высоким перенапряжением водорода (ртутном или свинцовом). Процесс идет через ряд последовательных стадий, в которых образуются гидриды фосфора типа $(\text{PH})_x$ (см.²¹⁴), обладающие высокой реакционной способностью. Конечный фосфин и промежуточные гидриды фосфора могут вступать в реакции с различными соединениями, добавленными в электролит и электрохимически неактивными в области потенциалов рабочих электродов, — олефинами,²¹⁶ карбонильными соединениями,^{217, 218} алкилгалогенидами²¹⁹ и др. В результате этих реакций получают смеси фосфинов или индивидуальные фосфиноксиды. Низшие алкилгалогениды образуют с P_4 четвертичные фосфониевые соли.



$\text{R} = \text{Alk}$.



Электролиз эмульсии P_4 в ДМФА в присутствии *n*-бутилбромид²²⁰ приводит к сложной смеси органических фосфинов и фосфиноксидов с общим выходом 29%. На катоде, вероятно, выделяется водород и восстанавливаются фосфор и Bu^nBr .

В приведенных реакциях значительная часть элементарного фосфора полимеризуется, а алкилирование осуществляется только частично (на 20–50%). Низкие выходы и сложные составы смесей затрудняют разделение и очистку полученных продуктов.

Для синтеза фосфина был предложен метод электрохимического восстановления красного фосфора в щелочных растворах. Показано,²²¹ что оптимальными для синтеза PH_3 являются 15–25%-ные растворы NaOH и температурный интервал 70–100°C. В более концентрированных растворах преимущественно образуются фосфористая и гипофосфористая кислоты. При использовании свинцового катода выход фосфина варьируется в пределах 60–83%.²²¹

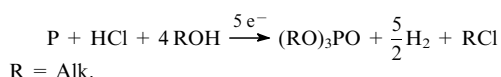
Электрохимическое окисление белого фосфора, нанесенного на пористые проводящие матрицы, в нейтральных и кислых средах приводит к фосфорной и фосфористой кислотам.²²² Было высказано предположение, что реакция сопровождается окислением фосфина, образующегося при диспропорционировании белого фосфора.

В водных растворах галогеноводородных кислот^{223, 224} (в отдельных случаях при добавлении органических растворителей — бензола или хлороформа²²⁴) происходит не прямое электрохимическое окисление белого фосфора до фосфористой кислоты. Вероятно, на первой стадии фосфор окисляется свободным галогеном, выделяющимся на аноде,

при этом образуются галогениды фосфора, гидролиз которых приводит к H_3PO_3 .

Синтез фосфористой и гипохлоритовой кислот был осуществлен при электролизе суспензии красного фосфора в присутствии органических оснований — этилендиамина и триэтиламина.²²⁴ Изучено влияние ряда параметров на выход и соотношение продуктов, которые зависят от количества пропущенного электричества. Процесс идет достаточно интенсивно только при температуре $> 70^\circ\text{C}$; степень конверсии фосфора при этом составляет 40–45%.

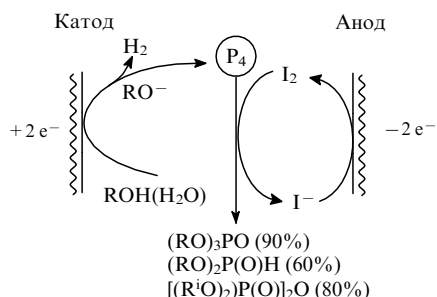
В теоретическом и практическом аспектах представляет интерес исследование анодного окисления суспензии красного фосфора в спиртах в присутствии хлористого водорода.²²⁵ В этих экспериментах электролиз осуществляется в бездиафрагменной ячейке; на катоде выделяется водород, а на аноде образуются триалкилфосфат и алкилхлорид. Процесс может быть представлен следующей схемой:



Выделяющийся на аноде хлор реагирует с фосфором и спиртом, давая конечные продукты с выходами 40–70%. Этот метод применим только для первичных алифатических спиртов в избытке хлористого водорода, в других случаях, как полагают, анодный процесс приводит к соединениям, выделить и идентифицировать которые не удалось.

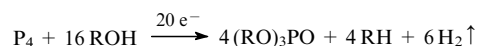
В США был разработан бездиафрагменный электрохимический метод синтеза ФОС из белого фосфора.^{226, 227} Процесс осуществляется в растворе спиртов, фенолов или меркаптанов в присутствии в качестве фоновых электролитов нитратов, бикарбонатов и др. с использованием либо ртутного,²²⁶ либо феррофосфорного анода.²²⁷ На катоде выделяется водород, а роль окислителя играет катион металла, образующийся при растворении анода. Однако выходы триорганилфосфатов оказались невелики (45–50%). Кроме того, этот метод экологически небезопасен из-за использования больших количеств ртути. Данные о механизме образования продуктов в цитируемой литературе отсутствуют.

В последние годы были разработаны принципиально новые подходы к синтезу ФОС, заключающиеся в сочетании преимуществ обычной (гомогенной) химии в растворе и электрохимии, когда реагенты генерируются на электродах непосредственно в реакционной системе.^{228–241}

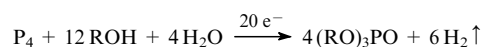


$\text{R} = \text{Alk.}$

В неразделенной ячейке происходят следующие процессы: на катоде — образование нуклеофилов (алкоголят-, гидроксид-, фенолят-, амид- и др. анионов), а на аноде — окисление галогенид-иона (например, иодид-иона до иода).^{228–238, 240–243} Галоген совместно с нуклеофилом реагирует с молекулой P_4 , образуя в зависимости от условий электролиза различные производные фосфора. Общая схема электросинтеза триалкилфосфата из белого фосфора в абсолютном спирте такова:



В присутствии воды обеспечиваются оптимальные условия, и выход триалкилфосфата становится практически количественным.^{231, 233, 235–238}



Предложенный метод электросинтеза триалкилфосфатов является практически безотходным. Варьируя условия электролиза, можно направить процесс в сторону образования других продуктов, например тетраалкилпирофосфатов.^{230, 232, 236–238} Выход последних зависит от строения алифатического спирта и соотношения исходных реагентов. В случае линейных алифатических спиртов получается смесь триалкилфосфата и тетраалкилпирофосфата в соотношении $\sim 2:3$, а для разветвленных — аналогичная смесь, но соотношение равно 1:9.

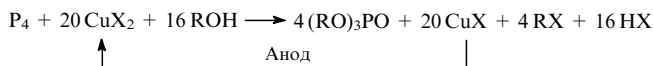
Проведенные исследования позволили понять механизм превращения белого фосфора при электролизе его спиртоводных растворов в апротонных растворителях на фоне Et_4NI , а также предоставили возможность управлять этим сложным процессом. В изучаемых системах катодно-генерируемый нуклеофил действует как инициатор раскрытия фосфорных циклов, а продукт окисления галогенид-иона — галоген — способствует замещению протона $\text{P}-\text{H}$ -связи. Галоген регенерируется в ходе электролиза и тем самым завершает цикл. Высокая селективность и большая скорость таких процессов позволяют осуществить превращение фосфора в фосфорорганические соединения с высокой степенью конверсии. Варьирование pH электролита, содержащего спирт и воду, может привести к существенному изменению состава катодно-генерируемых реагентов и, следовательно, путей превращения белого фосфора в целевые продукты.^{236, 237} Например, в кислых растворах на катоде происходит восстановление не спирта, а свободных ионов водорода, поэтому раскрытия фосфорных циклов под влиянием нуклеофилов (алкоголят-ионов) не наблюдается. Кроме того, в этих условиях легко протекают реакции деалкилирования эфиров кислот трехвалентного фосфора. Действительно, при электролизе спиртоводных растворов NBu_3 (или NI) в широком диапазоне концентраций в присутствии эмульсии белого фосфора основным продуктом является диалкилфосфит (выход 70%).

Обнаружено, что в спиртовых средах для раскрытия тетраэдра P_4 можно использовать анодно-генерируемые катион-радикалы феноптиазина и триариламина.²³⁴

Таким образом, на примере простой системы фосфор–спирт–вода наглядно продемонстрирован ряд существенных преимуществ электрохимических методов перед классическими подходами органической химии. Использование электрохимии позволяет синтезировать ФОС из белого фосфора в мягких условиях с высокими выходами; открывает подходы к практически безотходной экологически чистой технологии; позволяет создать управляемую химическую систему, в которой при варьировании условий целенаправленно получают желаемые продукты.

Рассмотренное выше окисление катализатора Cu(I) в Cu(II) в процессе получения триалкилфосфатов из белого фосфора (см.^{196–206}) можно провести электрохимически,²³⁹ исключив взрывоопасный окислитель O_2 . Важными достоинствами электрохимической регенерации катализатора являются уменьшение числа компонентов реакционной системы, устранение побочных реакций и увеличение выхода целевых продуктов. Изучение тройной системы $\text{Cu}-\text{ROH}-\text{P}_4$ позволило обнаружить аналогию с поведением белого фосфора в координационной сфере меди и никеля.

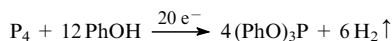
Найдено, что редокс-свойства медных катализаторов изменяются в присутствии белого фосфора: потенциал волны восстановления $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^0$ смещается в сторону более положительных значений. Комплекс $\text{Cu}^{\text{I}}-\text{P}_4$ характеризуется меньшим значением электрохимической щели, т.е. он более легко поляризуем и реакционноспособен, чем исходное соединение $\text{Cu}(\text{I})$. В работе²³³ продемонстрирована также возможность электросинтеза производных фосфорсодержащих кислот из P_4 и спирта, промотируемого соединениями меди(II), которые выполняют функцию катализатора-переносчика заряда.



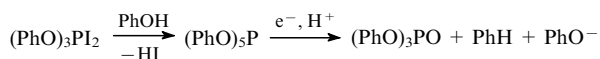
$\text{R} = \text{Alk.}$

Использование электрохимических методов позволило расширить круг соединений, синтезируемых непосредственно из белого фосфора. Например, с хорошими выходами были получены ароматические эфиры кислот фосфора.^{237–242} Варьируя условия электролиза, можно получать с практически количественными выходами либо триарилфосфиты (при добавлении в электролит пиридина), либо триарилфосфаты.

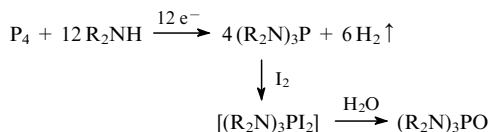
Исследование^{237, 240} направлений распада молекулы белого фосфора при электролизе фенольных растворов Et_4NI подтвердило общие закономерности поведения P_4 в спиртовых средах. При этом были обнаружены особенности последующих превращений фосфорорганических интермедиатов. Показано, что после расщепления всех связей $\text{P}-\text{P}$ в фосфорных олигомерах получается фосфит $(\text{PhO})_3\text{P}$. Он является первым продуктом взаимодействия белого фосфора с нуклеофильными и электрофильными реагентами, генерируемыми на электродах.



Впервые экспериментально было показано,^{237, 240} что пентафеноксифосфоран, образующийся на промежуточных стадиях процесса, претерпевает катодное восстановление до трифенилфосфата. Этот факт объясняет причину количественного превращения трифенилфосфита в соответствующий фосфат.



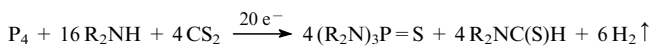
Накопленный опыт был использован для разработки электросинтеза триамидофосфатов и триамидотиофосфатов из белого фосфора под действием амид-анионов R_2N^- , которые генерируются при восстановлении аминов на катоде с низким перенапряжением водорода.^{237, 242, 243} Так, при электролизе амина в присутствии эмульсии белого фосфора был выделен соответствующий триамидофосфат, причем выходы в ДМФА (62%) оказались значительно выше, чем в ацетонитриле (12%). Предполагается, что триамидофосфат получается за счет гидролиза промежуточных триамидоид-фосфоранов.^{237, 243}



$\text{R} = \text{Alk.}$

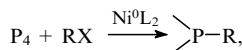
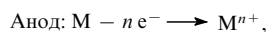
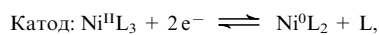
Другой путь превращения первоначально образующегося $(\text{R}_2\text{N})_3\text{P}$ был реализован при проведении электролиза в присутствии сероуглерода. Последний выступает как донор серы, в результате реакции получают триамидотиофосфат

$(\text{R}_2\text{N})_3\text{P}=\text{S}$ (основной продукт) и тиоформамид (побочный продукт).^{237, 243}



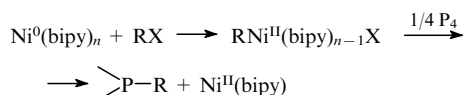
Описанные выше методы основаны на совместном действии на белый фосфор нуклеофильных и электрофильных реагентов в реакторе с неразделенным электродным пространством. В этих реакциях можно получать только эфиры и амиды кислот фосфора, но не соединения со связями $\text{P}-\text{C}$.

В последние годы был разработан новый эффективный способ селективного электросинтеза соединений, содержащих $\text{P}-\text{C}$ -связи, из белого фосфора в условиях металлокомплексного катализа.^{244–249} Активация белого фосфора с последующим разрывом связей $\text{P}-\text{P}$ происходит в системе, обеспечивающей циклическую регенерацию катализатора на электроде. Показано, что под действием органических галогенидов в присутствии электрохимически генерированных катализаторов — комплексов $\text{Ni}(0)$ с 2,2'-бипиридом (bipy) — удается превратить белый фосфор в органические фосфины и фосфиноксиды. При этом реализуется следующая схема процесса:^{246–249}



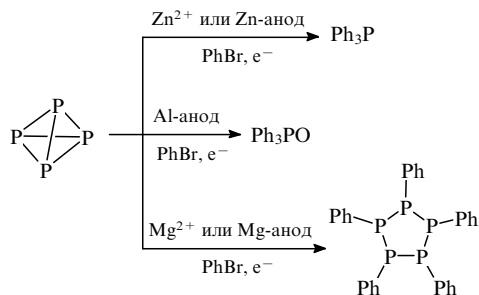
$n = 2, 3; \text{M} = \text{Mg, Zn, Al}; \text{L} = \text{bipy, Ph}_3\text{P}.$

Процесс электрокаталитического арилирования белого фосфора исследовали методами препаративного электролиза и циклической вольтамперометрии.^{246–248} Отдельные стадии каталитического цикла были смоделированы и изучены самостоятельно. Показано, что катодно-генерируемые комплексы $\text{Ni}(0)$ реагируют с органическими галогенидами, образуя органил-σ-комплексы никеля, участвующие в функционализации белого фосфора. Ключевой стадией является взаимодействие Ni -органического соединения $\text{RNi}^{\text{II}}\text{XL}_m$ с белым фосфором.

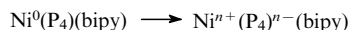


$n = 1, 2.$

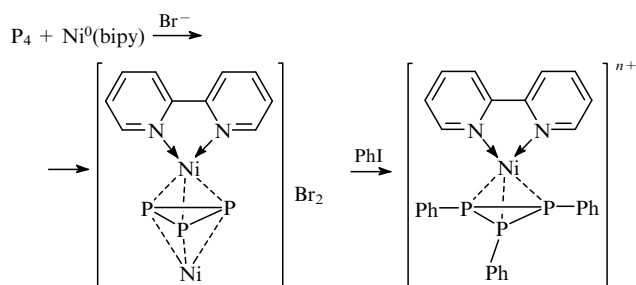
На направление реакции и выход конечных продуктов электрохимического фосфорилирования органических галогенидов белым фосфором существенно влияет материал растворимого анода. Использование цинкового анода приводит к образованию соединений трехкоординированного фосфора — триорганилфосфинам, алюминиевого анода — к триорганилфосфиноксидам, а присутствие в реакционной смеси ионов $\text{Mg}(\text{II})$ обеспечивает превращение P_4 в циклические полифосфины $(\text{PhP})_5$.



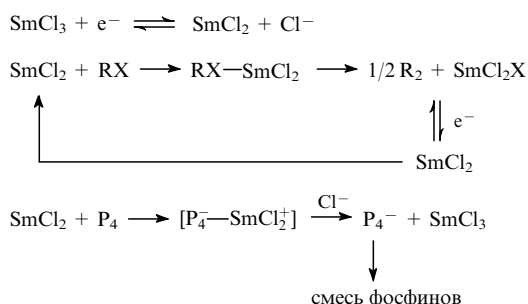
Для выяснения путей образования связей P—C была изучена возможность раскрытия молекулы белого фосфора непосредственно комплексами Ni(II) и Ni(0).^{246–248} Координированный металлом белый фосфор становится более сильным акцептором электронов и легче восстанавливается под действием комплексов Ni(0). Вольтамперометрическое исследование поведения комплексов Ni(II) с бипиридом в присутствии белого фосфора показало, что последний образует более стабильный комплекс с Ni(0), чем с Ni(II). Необратимость процесса и сдвиг потенциала от равновесного значения к менее отрицательным величинам объясняются быстрой последующей химической реакцией восстановления молекулы P₄ под действием Ni⁰-комплекса.



Было найдено, что Ni⁰(bipy) реагирует с белым фосфором, образуя биядерный комплекс с $\mu\text{slo-P}_3$ -фрагментом. Арилирование фосфорного фрагмента ароматическими галогенидами приводит к мооядерному комплексу с лигандом Ph₃P₃.



Среди множества других катализаторов электросинтеза ФОС особое внимание привлекают производные самария(II), которые обладают сильными восстановительными свойствами.²⁴³ Обнаружено, что электрохимическое генерирование таких соединений из стабильных солей самария(III) в присутствии эмульсии смеси белого фосфора и иодбензола приводит к продуктам, содержащим связи фосфор–углерод. Если использовать гидрат SmCl₃·5 H₂O, то в основном образуется смесь фосфинов PhPH₂, Ph₂PH, Ph₃P, а также соль фосфония — Ph₄PI. Безводная соль SmCl₃ катализирует преимущественное образование PhPI₂; в качестве побочного продукта выделено некоторое количество Ph₄PI.²⁴⁴ Предложена следующая схема каталитического процесса:

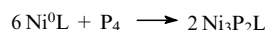


В работе²⁵⁰ представлены различные пути активации белого фосфора в координационной сфере комплексов никеля в зависимости от природы лигандов. Первый путь основан на координации молекулы P₄ с металлом, в результате которой происходит деформация тетраэдра без его разрушения. Этот случай реализуется для комплексов NiX₂L, где X = BF₄, Br, Cl; L = bipy (растворитель — ДМФА, MeCN, ацетон); L = 2,9-диметил-1,10-фенантролин (phen) или PPh₃ (растворитель — ДМФА, ацетон), восстанавливающихся при наиболее отрицательных значениях потенциалов |E_{red}| > -0.9 В. Для разрыва связей P—P в полученном

комплексе необходимо провести его восстановление на электроде.

Второй путь представляет собой окисление белого фосфора в координационной сфере комплекса Ni(II). Он используется в тех случаях, когда комплекс NiX₂L обладает достаточно большой окислительной способностью и восстанавливается относительно легко (|E_{red}| < -0.9 В). При X = BF₄ и L = triphos реакцию проводят в ацетоне; при L = 1,1',5,5'-бис[метилendi(n-фенилен)]ди(3,7-дифенил-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан) (n²p²) — в ДМФА; при L = phen или PPh₃ — в MeCN. При раскрытии молекулы P₄ в этих случаях образуется новый комплекс Ni(I), содержащий P₃-фрагмент, например [(triphos)Ni(P₃)Ni(triphos)](BF₄)₂.

Восстановление белого фосфора в координационной сфере электрохимически полученного комплекса никеля(0) с σ-донорным лигандом приводит к образованию неизвестных ранее фосфидов никеля.



L = bipy, phen.

Авторы работы²⁵¹ продемонстрировали относительно высокую реакционную способность таких комплексов по сравнению с известными фосфидами никеля.

В заключение этого раздела следует отметить, что электрохимические методы с успехом могут быть использованы для синтеза целого ряда соединений со связями P—O, P—N, P—C, P—S из белого фосфора. Такие реакции обычно протекают в мягких условиях с высокой скоростью и селективностью, что является хорошей основой для их рассмотрения на технологическом уровне.

* * *

Приведенные выше сведения о химических свойствах элементарного фосфора свидетельствуют о пристальном внимании исследователей к данному направлению, находящемуся на стыке различных областей химии. Это нашло отражение в многочисленных публикациях по данной тематике. Одной из важнейших причин такого интереса является необходимость создания новых высокоэффективных технологий получения фосфорорганических соединений, обладающих разнообразными полезными свойствами и нашедших широкое применение в различных областях человеческой деятельности, непосредственно из белого фосфора. Изучение химического поведения белого фосфора в реакциях с комплексами переходных металлов явилось наиболее удобным методом исследования механизмов раскрытия молекулы P₄ и стабилизации образующихся при этом фосфорных интермедиатов.

Литература

1. Б.А.Трофимов, Т.Н.Рахматулина, Н.К.Гусарова, С.Ф.Мальшева. *Успехи химии*, **60**, 2619 (1991)
2. Я.А.Дорфман, М.М.Алешкова, Г.С.Полимбетова, Л.В.Левина, Т.В.Петрова, Р.Р.Абдреймова, Д.М.Дорошкевич. *Успехи химии*, **62**, 928 (1993)
3. D.E.C.Corbridge. *Phosphorus — an Outline of its Chemistry and Technology*. Elsevier, Amsterdam, 1995
4. А.П.Томилов, И.М.Осадченко, А.В.Худенко. *Успехи химии*, **65**, 1080 (1996)
5. M.Scheer. *Coord. Chem. Rev.*, **163**, 271 (1997)
6. Н.К.Гусарова, С.Ф.Мальшева, С.Н.Арбузова, Б.А.Трофимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1695 (1998)
7. O.J.Scherer. *Chem. Res.*, **32**, 751 (1999)
8. M.Peruzzini, I.de los Rios, A.Romerosa, F.Vizza. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 593 (2001)

9. M.Ehses, A.Romerosa, M.Peruzzini. *Top. Curr. Chem.*, **220**, 107 (2002)
10. M.Peruzzini. *Spec. Chem. Mag.*, 32 (2003)
11. Б.Г.Сухов, Н.К.Гусарова, С.Ф.Мальшева, Б.А.Трофимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1172 (2003)
12. M.Peruzzini, R.R.Abdreimova, Y.Budnikova, A.Romerosa, O.J.Scherer, H.Sitzman. *J. Organomet. Chem.*, **689**, 4319 (2004)
13. R.Hoffmann. *Angew. Chem.*, **94**, 725 (1982)
14. K.B.Dillon, F.Mathey, J.F.Nixon. *Phosphorus: the Carbon Copy*. Wiley, Chichester, 1998
15. O.J.Scherer. *Angew. Chem.*, **102**, 1137 (1990)
16. R.G.Pearson. *Hard and Soft Acids and Bases*. Dowden, Hutchinson and Ross, Strousbourg, 1973
17. O.J.Scherer, H.Swarowsky, G.Wolmershäuser. *Angew. Chem.*, **100**, 738 (1988)
18. O.J.Scherer, M.Swarowsky, H.Swarowsky, G.Wolmershäuser, W.Kaim, S.Kohlmann. *Angew. Chem.*, **99**, 1178 (1987)
19. E.Hey, M.F.Lappert, J.L.Atwood, S.G.Bott. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 597 (1987)
20. M.Herberhold, G.Frohman, W.Milius. *J. Organomet. Chem.*, **522**, 185 (1996)
21. O.J.Scherer, J.Vondung, G.Wolmershäuser. *Angew. Chem.*, **101**, 1395 (1989)
22. O.J.Scherer, R.Winter, G.Wolmershäuser. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 827 (1993)
23. O.J.Scherer, J.Schwalb, H.Swarowsky, G.Wolmershäuser, W.Kaim, R.Gross. *Chem. Ber.*, **121**, 443 (1988)
24. L.Y.Goh, C.K.Chu, R.C.S.Wong, T.W.Hambley. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, 1951 (1989)
25. O.J.Scherer, H.Sitzmann, G.Wolmershäuser. *J. Organomet. Chem.*, **268**, C9 (1984)
26. M.H.Chisholm, K.Folting, J.C.Huffman, J.J.Koh. *Polyhedron*, **4**, 893 (1985)
27. M.H.Chisholm, J.C.Huffman, J.W.Pastarczyk. *Inorg. Chim. Acta*, **133**, 17 (1987)
28. M.H.Chisholm, K.Folting, J.W.Pastarczyk. *Inorg. Chem.*, **27**, 3057 (1988)
29. J.Wasserman, G.J.Kubas, R.R.Ryan. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2294 (1986)
30. O.J.Scherer, J.Schwalb, G.Wolmershäuser, W.Kaim, R.Gross. *Angew. Chem.*, **98**, 349 (1986)
31. J.Schwalb. Ph.D. Thesis. University of Kaiserslautern, Kaiserslautern, 1988
32. P.Jutzi, R.Kroos. *Chem. Ber.*, **121**, 1399 (1988)
33. O.J.Scherer, H.Sitzmann, G.Wolmershäuser. *Angew. Chem.*, **97**, 358 (1985)
34. C.Reddy, E.D.Jemmis, O.J.Scherer, R.Winter, G.Heckmann, G.Wolmershäuser. *Organometallics*, **11**, 3894 (1992)
35. W.Tremel, R.Hoffmann, M.Kertesz. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2030 (1989)
36. M.Scheer, U.Becker, J.Magull. *Polyhedron*, **17**, 1983 (1998)
37. M.Scheer, E.Herrmann, J.Sieler, M.Oehme. *Angew. Chem.*, **103**, 1023 (1991)
38. M.E.Barr, S.K.Smith, B.Spencer, F.L.Dahl. *Organometallics*, **10**, 3983 (1991)
39. L.Y.Goh. *Coord. Chem. Rev.*, **185–186**, 257 (1999)
40. M.Peruzzini, M.Marvelli, A.Romerosa, R.Rossi, F.Vizza, F.Zanobini. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 931 (1999)
41. P.Bergamini, F.F.De Biani, L.Marvelli, N.Mascellani, M.Peruzzini, R.Rossi, P.Zanello. *New J. Chem.*, 207 (1999)
42. M.Di Vaira, L.Sacconi. *Angew. Chem.*, **94**, 338 (1982)
43. O.J.Scherer, M.Ehses, G.Wolmershäuser. *J. Organomet. Chem.*, **531**, 217 (1997)
44. O.J.Scherer, M.Ehses, G.Wolmershäuser. *Angew. Chem.*, **110**, 530 (1998)
45. M.Peruzzini, S.Macas, A.Romerosa, A.Vacca. *Mendeleev Commun.*, 134 (2000)
46. O.J.Scherer, G.Kemény, G.Wolmershäuser. *Chem. Ber.*, **128**, 1145 (1995)
47. O.J.Scherer, G.Schwarz, G.Wolmershäuser. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622**, 951 (1996)
48. P.Jutzi, S.Opiela. *J. Organomet. Chem.*, **431**, C29 (1999)
49. L.Weber, U.Sonnenberg. *Chem. Ber.*, **124**, 725 (1991)
50. O.J.Scherer, T.Hilt, G.Wolmershäuser. *Organometallics*, **17**, 4110 (1998)
51. O.J.Scherer, T.Hilt, G.Wolmershäuser. *Angew. Chem.*, **112**, 1484 (2000)
52. O.J.Scherer, T.Brück. *Angew. Chem.*, **99**, 59 (1987)
53. O.J.Scherer, T.Brück, G.Wolmershäuser. *Chem. Ber.*, **121**, 935 (1988)
54. G.Friedrich, O.J.Scherer, G.Wolmershäuser. *Angew. Chem.*, **107**, 1454 (1995)
55. B.Rink, O.J.Scherer, G.Wolmershäuser. *Chem. Ber.*, **128**, 71 (1995)
56. C.Bianchini, C.Mealli, M.Peruzzini, F.Zanobini. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5905 (1992)
57. C.Bianchini, D.Masi, A.Meli, M.Peruzzini, F.Zanobini. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6411 (1988)
58. F.Cecconi, C.A.Ghilardi, S.Midollini, A.Orlandini. *Inorg. Chem.*, **25**, 1766 (1986)
59. M.Di Vaira, L.Sacconi, P.Stoppioni. *J. Organomet. Chem.*, **250**, 183 (1983)
60. A.Vizi-Orosz, G.Pályi, L.Markó. *J. Organomet. Chem.*, **60**, C25 (1973)
61. A.Vizi-Orosz. *J. Organomet. Chem.*, **111**, 61 (1976)
62. G.Capozzi, L.Chiti, M.Di Vaira, M.Peruzzini, P.Stoppioni. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1799 (1986)
63. P.Barbaro, M.Peruzzini, J.A.Ramirez, F.Vizza. *Organometallics*, **18**, 4237 (1999)
64. M.Peruzzini, J.A.Ramirez, F.Vizza. *Angew. Chem.*, **110**, 2376 (1998)
65. A.P.Ginsberg, W.E.Lindsell. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2082 (1971)
66. A.P.Ginsberg, W.E.Lindsell, K.J.McCullough, C.R.Sprinkle, J.Welch. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 403 (1986)
67. S.Kang, T.A.Albright, J.Silvestre. *Croat. Chem. Acta*, **57**, 1355 (1984)
68. O.J.Scherer, M.Swarowsky, H.Swarowsky, G.Wolmershäuser. *Organometallics*, **8**, 841 (1989)
69. O.J.Scherer, G.Berg, G.Wolmershäuser. *Chem. Ber.*, **129**, 53 (1996)
70. S.Weigel, G.Wolmershäuser, O.J.Scherer. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624**, 559 (1998)
71. O.J.Scherer, T.Völmecke, G.Wolmershäuser. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 945 (1999)
72. O.J.Scherer, B.Höbel, G.Wolmershäuser. *Angew. Chem.*, **104**, 1042 (1992)
73. M.Detzel. Ph.D. Thesis. University of Kaiserslautern, Kaiserslautern, 1995
74. M.Scheer, C.Troitzsch, P.G.Jones. *Angew. Chem.*, **104**, 1395 (1992)
75. M.Scheer, U.Becker. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **93–94**, 257 (1994)
76. M.Scheer, U.Becker, M.H.Chisholm, J.C.Huffman, F.Lemoigne, O.Eisenstein. *Inorg. Chem.*, **34**, 3117 (1995)
77. M.Scheer, C.Troitzsch, L.Hilfert, M.Dargatz, E.Kleinpeter, P.G.Jones, J.Sieler. *Chem. Ber.*, **128**, 251 (1995)
78. M.Scheer, U.Becker, J.C.Huffman. *J. Organomet. Chem.*, **461**, C1 (1993)
79. M.Scheer, U.Becker, E.Matern. *Chem. Ber.*, **129**, 721 (1996)
80. K.H.Whitmire. *Adv. Organomet. Chem.*, **42**, 2 (1998)
81. M.Scheer, E.Herrmann. *Z. Chem.*, **29**, 41 (1990)
82. O.J.Scherer. *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*. (Eds M.Regitz, O.J.Scherer). Thieme, Stuttgart, 1990
83. O.J.Scherer. *Angew. Chem.*, **97**, 905 (1985)
84. O.J.Scherer. *Comments Inorg. Chem.*, **6**, 1 (1987)
85. M.Di Vaira, P.Stoppioni, M.Peruzzini. *Polyhedron*, **6**, 351 (1987)
86. P.Dapporto, S.Midollini, L.Sacconi. *Angew. Chem.*, **91**, 510 (1979)
87. P.Dapporto, L.Sacconi, P.Stoppioni, F.Zanobini. *Inorg. Chem.*, **20**, 3834 (1981)
88. O.J.Scherer, J.Braun, G.Wolmershäuser. *Chem. Ber.*, **123**, 471 (1990)
89. O.J.Scherer, J.Braun, P.Walther, G.Wolmershäuser. *Chem. Ber.*, **125**, 2661 (1992)
90. M.Scheer, U.Becker. *Chem. Ber.*, **129**, 1307 (1996)
91. M.Scheer, M.Dargatz, K.Schenzel. *J. Organomet. Chem.*, **435**, 123 (1992)

92. M.Scheer, M.Dargatz. *J. Organomet. Chem.*, **440**, 327 (1992)
93. C.Brown, R.F.Hudson, G.A.Wartew. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 7 (1978)
94. C.Brown, R.F.Hudson, G.A.Wartew. *Phosphorus Sulfur*, **5**, 121 (1978)
95. C.Brown, R.F.Hudson, G.A.Wartew. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1799 (1979)
96. C.Brown, R.F.Hudson, G.A.Wartew, H.Coates. *Phosphorus Sulfur*, **6**, 481 (1979)
97. C.Brown, R.F.Hudson, G.A.Wartew. *Phosphorus Sulfur*, **5**, 67 (1978)
98. E.Fluck, C.M.E.Pavlidou, R.Janoschek. *Phosphorus Sulfur*, **6**, 469 (1979)
99. V.Auger. *Compt. Rend.*, **139**, 639 (1904)
100. M.M.Rauhut, A.M.Semsel. *J. Org. Chem.*, **28**, 471 (1963)
101. L.Maier. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **394**, 117 (1972)
102. M.M.Rauhut, R.Bernheimer, A.M.Semsel. *J. Org. Chem.*, **28**, 478 (1963)
103. C.Wu. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2522 (1965)
104. Пат. 246544 ГДР; *Chem. Abstr.*, **104**, 22041 (1987)
105. M.Baudler, D.Düster. *Z. Naturforsch., B*, **42**, 335 (1987)
106. M.Baudler, C.Adamek, S.Opiela, D.Ouzounis. *Angew. Chem.*, **100**, 1110 (1988)
107. E.Fluck, R.Riedel, H.-D.Hausen, G.Heckmann. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **551**, 85 (1987)
108. A.Schmidpeter. *Nova Acta Leopoldina*, **59**, 69 (1985)
109. M.Baudler, S.Akpapoglou, D.Ousounis, F.Wasgestian, B.Meinigke, H.Budzikiewicz, H.Muenster. *Angew. Chem.*, **100**, 288 (1988)
110. M.Baudler, D.Ouzounis. *Z. Naturforsch., B*, **44**, 381 (1989)
111. M.Baudler, D.Düster, D.Ouzounis. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **544**, 87 (1987)
112. Пат. 2178385 РФ; *Бюлл. изобрет.*, (2), 122 (2002)
113. V.A.Miluykov, O.G.Sinyashin, O.Scherer, E.Hey-Hawkins. *Mendeleev Commun.*, 1 (2002)
114. I.Maak, A.Rabenau. *Angew. Chem.*, **72**, 268 (1960)
115. J.Ellermann, A.M.Demuth. *Monatsch. Chem.*, **118**, 183 (1987)
116. G.Becker, W.Hoederich. *Chem. Ber.*, **108**, 2484 (1975)
117. G.Fritz, J.Reuter. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **578**, 27 (1989)
118. G.Fritz, P.Amann. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **535**, 106 (1986)
119. N.Wiberg, A.Woerner, H.Heinrich, K.Karaghiosof. In *Organosilicon Chemistry. Vol. II* (Eds N.Auner, J.Weis). VCH, Weinheim, 1994. P. 195
120. Г.М.Боголюбов, А.А.Петров. *Докл. АН СССР*, **173**, 1076 (1967)
121. M.Baudler, D.Düster. *Z. Naturforsch., B*, **42**, 330 (1987)
122. S.N.Arbusova, L.Brandsm, N.K.Gusarova, B.A.Trofimov. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **113**, 575 (1994)
123. L.Brandsm, J.A.Van Doorn, R.-J.de Lang, N.K.Gusarova, B.A.Trofimov. *Mendeleev Commun.*, 14 (1995)
124. T.L.Schull, S.L.Brandow, W.J.Dressick. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 5373 (2001)
125. С.Н.Арбузова, С.Ф.Мальшева, Н.И.Иванова, Н.А.Белогорлова, Л.Брандсма, Н.К.Гусарова, Б.А.Трофимов. *Журн. общ. химии*, **67**, 1907 (1997)
126. S.N.Arbusova, L.Brandsm, N.K.Gusarova, A.H.T.M.van der Kerk, M.C.J.van Hooijdonk, B.A.Trofimov. *Synthesis*, 65 (2000)
127. E.R.Bornancini, R.A.Alonso, R.A.Rossi. *J. Organomet. Chem.*, **270**, 177 (1984)
128. M.Baudler, H.Jachow, B.Lieser, K.-F.Tebbe, M.Feher. *Angew. Chem.*, **101**, 1245 (1989)
129. M.Baudler. *Angew. Chem.*, **99**, 428 (1987)
130. M.Baudler, H.Jachow. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **580**, 27 (1990)
131. M.Baudler, H.Jachow, A.Floruss, J.Hasenbach. *Chem. Ber.*, **124**, 1153 (1991)
132. M.Baudler, V.Arndt. *Z. Naturforsch., B*, **39**, 275 (1984)
133. M.Baudler, H.Jachow, J.Germeshausen. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **553**, 15 (1987)
134. M.Baudler, Y.Aktalay, V.Arndt, K.-F.Tebbe, M.Feher. *Angew. Chem.*, **95**, 1005 (1983)
135. M.Baudler, H.Jachow, K.-F.Tebbe. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **593**, 9 (1991)
136. M.Baudler, H.Jachow, K.-F.Tebbe. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **614**, 17 (1992)
137. M.Baudler, H.Jachow, J.Hasenbach. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **608**, 28 (1992)
138. M.Baudler, W.Oehlert, A.Kmiecik, A.Floruss. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **611**, 43 (1992)
139. M.Baudler, W.Oehlert, A.Kmiecik, A.Floruss. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **616**, 19 (1992)
140. M.Baudler, B.Koll, V.Arndt. *Z. Naturforsch., B*, **45**, 1517 (1990)
141. Б.А.Трофимов, Л.Брандсма, С.Н.Арбузова, Н.К.Гусарова. *Журн. общ. химии*, **67**, 343 (1997)
142. Б.А.Трофимов, Л.Брандсма, С.Н.Арбузова, Н.К.Гусарова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 884 (1997)
143. C.Charrier, N.Maigrot, L.Ricard, P.Le Floch, F.Mathey. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 2133 (1996)
144. L.Maier. *Top. Curr. Chem.*, **19**, 1 (1971)
145. Пат. 2840147 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **93**, 28728 (1980)
146. Пат. 2632316 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **88**, 173006 (1978)
147. Пат. 2549084 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **87**, 55236 (1977)
148. Пат. 4207300 США; *Chem. Abstr.*, **93**, 116696 (1980)
149. S.D.Gokhale, W.L.Jolly. *Inorg. Synth.*, **9**, 56 (1967)
150. B.A.Trofimov, N.K.Gusarova, S.F.Malysheva, T.N.Rakhmatulina, M.G.Voronkov, V.I.Dmitriev, S.I.Shaikhudinova. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **55**, 271 (1991)
151. Н.К.Гусарова, Б.А.Трофимов, С.Ф.Мальшева, Т.Н.Рахматулина, Е.П.Вялых, М.Г.Воронков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 488 (1989)
152. Б.А.Трофимов, С.Ф.Мальшева, Н.К.Гусарова, В.И.Дмитриев, С.И.Шайхудинова, Т.Н.Рахматулина, В.И.Донских, М.Г.Воронков. *Журн. общ. химии*, **59**, 1894 (1989)
153. Н.К.Гусарова, Б.А.Трофимов, С.Ф.Мальшева, Т.Н.Рахматулина, М.Г.Воронков. *Докл. АН СССР*, **305**, 355 (1989)
154. Б.А.Трофимов, Н.К.Гусарова, С.Ф.Мальшева, Е.П.Вялых, Т.Н.Рахматулина, М.Г.Воронков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1449 (1988)
155. Б.А.Трофимов, Л.Брандсма, С.Н.Арбузова, С.Ф.Мальшева, Н.А.Белогорлова, Н.К.Гусарова. *Журн. общ. химии*, **67**, 695 (1997)
156. Б.А.Трофимов, Н.К.Гусарова, С.Ф.Мальшева, В.И.Дмитриев, С.И.Шайхудинова, Т.Н.Рахматулина. *Журн. орг. химии*, **25**, 1563 (1989)
157. Н.К.Гусарова, Б.А.Трофимов, Т.Н.Рахматулина, С.Ф.Мальшева, А.А.Татарина, Л.М.Синегорская, М.Г.Воронков. *Журн. общ. химии*, **60**, 300 (1990)
158. Б.А.Трофимов, Н.К.Гусарова, С.Ф.Мальшева, Т.Н.Рахматулина, А.В.Полубенцев, М.Г.Воронков. *Журн. общ. химии*, **60**, 456 (1990)
159. С.Ф.Мальшева, З.М.Гарашенко, С.Н.Арбузова, М.В.Никитин, Н.К.Гусарова, Б.А.Трофимов. *Журн. общ. химии*, **67**, 1905 (1997)
160. В.А.Потапов, С.В.Амосова, А.В.Хангуров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 208 (1989)
161. Н.К.Гусарова, С.И.Шайхудинова, Н.И.Иванова, А.М.Реуцкая, А.И.Албанов, Б.А.Трофимов. *Журн. общ. химии*, **71**, 765 (2001)
162. Н.К.Гусарова, Б.А.Трофимов, Т.Н.Рахматулина, С.Ф.Мальшева, С.Н.Арбузова, С.И.Шайхудинова, А.И.Албанов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1680 (1994)
163. Б.А.Трофимов, Н.К.Гусарова, С.И.Шайхудинова, Т.Н.Рахматулина, С.Ф.Мальшева, Л.А.Опарина, В.И.Дмитриев, М.Г.Воронков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2870 (1990)
164. Б.А.Трофимов, В.И.Дмитриев, Т.И.Казанцева, С.И.Шайхудинова, С.Ф.Мальшева, М.В.Сигалов, Н.К.Гусарова. *Журн. общ. химии*, **60**, 2174 (1990)
165. B.A.Trofimov, N.K.Gusarova, L.Brandsm. *Main Group Chem. News*, **4**, 18 (1996)

166. Н.К.Гусарова, Ю.В.Сметанников, Б.Г.Сухов, С.Ф.Мальшева, Н.П.Тарасова, Б.А.Трофимов. *Журн. общ. химии*, **71**, 688 (2001)
167. Б.А.Трофимов, Б.Г.Сухов, Н.К.Гусарова, С.Ф.Мальшева, В.В.Тирский, Л.И.Ружников, Е.Ф.Мартынович. *Докл. АН*, **382**, 214 (2002)
168. Б.Г.Сухов, Н.К.Гусарова, С.Ф.Мальшева, Т.И.Вакульская, В.В.Тирский, Л.И.Ружников, Е.Ф.Мартынович, Б.А.Трофимов. В кн. *Люминесценция и сопутствующие явления (Тез. докл. VII Всеросс. школы-семинара)*. Иркутск, 2001. С. 75
169. Н.К.Гусарова, С.И.Шайхудинова, Т.И.Казанцева, С.Ф.Мальшева, Б.Г.Сухов, Н.А.Белогорлова, В.И.Дмитриев, Б.А.Трофимов. *Журн. общ. химии*, **72**, 399 (2002)
170. Пат. 19923830 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **132**, 12410 (2000)
171. L.Maier. *Helv. Chim. Acta*, **50**, 1723 (1967)
172. L.Maier. *Angew. Chem.*, **77**, 549 (1965)
173. E.Y.Boros, W.M.Lanham, C.Wu. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **12**, 221 (1973)
174. Пат. 3644595 США; *Chem. Abstr.*, **76**, 99821 (1972)
175. Пат. 1913644 ФРГ; *РЖХим.*, 18Н157 (1975)
176. Б.Е.Иванов, Н.С.Фридланд, А.Г.Абульханов, С.С.Крохина, А.В.Ильясов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1399 (1987)
177. Н.С.Фридланд, Б.Е.Иванов. *Журн. общ. химии*, **63**, 2668 (1993)
178. К.А.Петров, В.В.Смирнов, В.И.Емельянов. *Журн. общ. химии*, **31**, 3027 (1961)
179. Н.Г.Фещенко, Т.И.Алексеева, А.В.Кирсанов. *Журн. общ. химии*, **38**, 122 (1968)
180. L.Maier. *Fortschr. Chem. Forsch.*, **19**, 1 (1971)
181. Пат. 2620847 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **88**, 89840 (1980)
182. Н.Г.Фещенко, Т.И.Алексеева, А.В.Кирсанов. *Журн. общ. химии*, **33**, 1013 (1963)
183. Н.Г.Фещенко, Л.Ф.Иродионова, О.И.Король, А.В.Кирсанов. *Журн. общ. химии*, **40**, 773 (1970)
184. Н.Р.Angstadt. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5040 (1964)
185. Н.-J.Christau, J.Pascal, F.Plenat. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 5463 (1992)
186. Пат. 4052463 США; *Chem. Abstr.*, **88**, 7056 (1978)
187. E.Fluck, R.Riedel, P.Fischer. *Phosphorus Sulfur*, **33**, 115 (1987)
188. Пат. 3976690 США; *Chem. Abstr.*, **85**, 192889 (1976)
189. R.J.Burt, J.Chatt, W.Hussain, G.J.Leigh. *J. Organomet. Chem.*, **182**, 203 (1979)
190. D.L.Allen, V.C.Gibson, M.L.H.Green, J.F.Skinner, J.Bashkin, P.D.Grebenik. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 895 (1983)
191. D.H.R.Barton, R.F.V.Embs. *Tetrahedron*, **54**, 12475 (1998)
192. М.В.Цикалова, М.Е.Лобанов, И.Я.Левитин, П.В.Петровский, М.Е.Вольпин, М.И.Кабачник. *Докл. АН СССР*, **38**, 386 (1989)
193. V.A.Milyukov, A.V.Zverev, S.M.Podlesnov, D.B.Krivolapov, I.A.Litvinov, A.T.Gubaidullin, O.N.Kataeva, A.G.Ginzburg, O.G.Sinyashin. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 225 (2000)
194. Г.А.Леманн. В кн. *Химия и применение фосфорорганических соединений. (Труды VI конф.)*. Киев, Наукова думка, 1981. С. 194
195. R.Riedel. Ph.D. Thesis. University of Stuttgart, Stuttgart, 1986
196. R.R.Abdreimova, F.K.Faizova, D.N.Akbayeva, G.S.Polimbetova, S.M.Aibasova, A.K.Borangazieva, M.B.Aliev. *Eurasian Chem. Tech. J.*, **4**, 11 (2002)
197. Я.А.Дорфман, Р.Р.Абдреимова, Л.В.Левина, Т.В.Петрова. *Кинетика и катализ*, **30**, 1484 (1989)
198. Я.А.Дорфман, Р.Р.Абдреимова, Л.В.Левина, Т.В.Петрова. *Журн. общ. химии*, **59**, 481 (1989)
199. Я.А.Дорфман, Р.Р.Абдреимова, Д.М.Дорошкевич. *Теорет. эксперим. химия*, 659 (1991)
200. Я.А.Дорфман, Л.В.Левина, Т.В.Петрова, М.М.Алешкова, Р.Р.Абдреимова, Г.С.Полиббетова, В.С.Емельянова. *Журн. общ. химии*, **60**, 1275 (1990)
201. Я.А.Дорфман. *Катализаторы органического синтеза. Т. 2*. Наука, Алма-Ата, 1992
202. Я.А.Дорфман, М.М.Алешкова, А.С.Каринская, А.К.Барангазиева, М.М.Кебекбаева. *Журн. общ. химии*, **61**, 1101 (1991)
203. Я.А.Дорфман, М.М.Алешкова, А.С.Каринская. *Кинетика и катализ*, **32**, 188 (1991)
204. Я.А.Дорфман, М.М.Алешкова, М.М.Кебекбаева. *Кинетика и катализ*, **32**, 1349 (1991)
205. Я.А.Дорфман, Д.М.Дорошкевич, М.М.Алешкова. *Кинетика и катализ*, **32**, 1357 (1991)
206. R.R.Abdreimova, D.N.Akbayeva, G.S.Polimbetova, A.-M.Caminade, J.-P.Majoral. *Phosphorus Sulfur Silicon*, **156**, 239 (2000)
207. X.Miao, S.Chu, X.Xu, K.Hu. *Zhongguo Huanjing Kexue*, **16**, 373 (1996)
208. Я.А.Дорфман, Р.Р.Абдреимова, Г.С.Полиббетова, С.М.Аибасова, Д.Н.Акбаева. *Кинетика и катализ*, **37**, 183 (1996)
209. W.Hoenle, L.Walz, H.G.Von Schnering. *Z. Naturforsch., B*, **45**, 1251 (1990)
210. T.A.Annan, Z.Tian, D.G.Tuck. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, 19 (1991)
211. М.И.Кабачник, Д.И.Лобанов, Н.В.Матросова, П.В.Петровский. *Журн. общ. химии*, **56**, 1464 (1986)
212. И.Н.Браго, А.П.Томилов. *Электрохимия*, **4**, 697 (1968)
213. А.П.Томилов, И.Н.Браго, И.М.Осадченко. *Электрохимия*, **4**, 1153 (1968)
214. Н.Я.Шандринов, А.П.Томилов. *Электрохимия*, **4**, 237 (1968)
215. И.М.Осадченко, А.П.Томилов. *Журн. прикл. химии*, **43**, 1255 (1970)
216. Л.В.Кабак, Н.Я.Шандринов, А.П.Томилов. *Журн. общ. химии*, **40**, 584 (1970)
217. И.М.Осадченко, А.П.Томилов. *Журн. общ. химии*, **39**, 469 (1969)
218. И.М.Осадченко, А.П.Томилов. *Журн. общ. химии*, **40**, 698 (1970)
219. Л.Ф.Филимонова, Л.В.Каабак, А.П.Томилов. *Журн. общ. химии*, **39**, 2174 (1969)
220. Л.В.Каабак, М.И.Кабачник, А.П.Томилов, С.А.Варшавский. *Журн. общ. химии*, **36**, 2060 (1966)
221. И.М.Осадченко, А.П.Томилов. *Электрохимия*, **29**, 406 (1993)
222. M.L.Barry, C.W.Tobias. *Electrochim. Technol.*, **4**, 502 (1966)
223. Пат. 4021321 США; *Chem. Abstr.*, **87**, 13505 (1977)
224. Пат. 4021322 США; *Chem. Abstr.*, **87**, 13506 (1977)
225. С.П.Варшавский, А.П.Томилов. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, 598 (1962)
226. Пат. 4337125 США; *Chem. Abstr.*, **97**, 81757 (1982)
227. Пат. 4338166 США; *Chem. Abstr.*, **97**, 127818 (1982)
228. А.С.Ромахин, Ю.Г.Будникова, И.М.Зарипов, Ю.А.Игнатьев, Е.В.Никитин, А.П.Томилов, Ю.А.Игнатьев, В.В.Смирнов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1322 (1992)
229. А.С.Ромахин, И.М.Зарипов, Ю.Г.Будникова, Ю.М.Каргин, Е.В.Никитин, А.П.Томилов, Ю.А.Игнатьев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1328 (1992)
230. Ю.Г.Будникова, Ю.М.Каргин, И.М.Зарипов, А.С.Ромахин, Ю.А.Игнатьев, Е.В.Никитин, А.П.Томилов, В.В.Смирнов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2033 (1992)
231. А.с. 1494492 СССР; *Бюлл. изобрет.*, (26), 269 (1989)
232. А.с. 1594951 СССР; *Бюлл. изобрет.*, (35), 280 (1990)
233. А.С.Ромахин, И.М.Зарипов, Ю.Г.Будникова, Ю.А.Игнатьев, Е.В.Никитин, Ю.М.Каргин. *Электрохимия*, **25**, 780 (1989)
234. Ю.Г.Будникова, Ю.М.Каргин. *Журн. общ. химии*, **65**, 566 (1995)
235. Yu.N.Budnikova, Yu.M.Kargin, O.G.Sinyashin. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **144–146**, 565 (1999)
236. Yu.N.Budnikova, Yu.M.Kargin, O.G.Sinyashin. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **144–146**, 51 (1999)
237. Yu.M.Kargin, Yu.N.Budnikova, B.I.Martynov, V.V.Turygin, A.P.Tomilov. *J. Electroanal. Chem.*, **507**, 157 (2001)
238. Пат. 2199545 РФ; *Бюлл. изобрет.*, (6), 27 (2003)
239. Ю.Г.Будникова, А.Г.Кафиятуллина, О.Г.Синяшин, Р.Р.Абдреимова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 882 (2003)
240. Ю.Г.Будникова, Ю.М.Каргин, И.М.Зарипов, А.С.Ромахин, Ю.А.Игнатьев, Е.В.Никитин, А.П.Томилов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2039 (1992)
241. А.с. 1582580 СССР; *Бюлл. изобрет.*, (28), 256 (1990)
242. А.с. 1602015 СССР; *Бюлл. изобрет.*, (39), 241 (1990)
243. Ю.Г.Будникова, Ю.М.Каргин. *Журн. общ. химии*, **65**, 1663 (1995)

244. Ю.Г.Будникова, Д.Г.Яхваров, Ю.М.Каргин. *Журн. общ. химии*, **68**, 603 (1998)
245. Yu.H.Budnikova, D.G.Yakhvarov, Yu.M.Kargin. *Mendeleev Commun.*, 67 (1997)
246. Yu.H.Budnikova, J.Perichon, D.G.Yakhvarov, Yu.M.Kargin, O.G.Sinyashin. *J. Organomet. Chem.*, **630**, 185 (2001)
247. Ю.М.Каргин, Ю.Г.Будникова. *Журн. общ. химии*, **71**, 1472 (2001)
248. Д.Г.Яхваров, Ю.Г.Будникова, Д.И.Тазеев, О.Г.Синяшин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1903 (2002)
249. Пат. 2221805 РФ; *Бюлл. изобрет.*, (2), 20 (2004)
250. Ю.Г.Будникова, А.Г.Кафиятуллина, А.С.Балуева, Р.М.Кузнецов, В.И.Морозов, О.Г.Синяшин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2289 (2003)
251. Yu.H.Budnikova, D.I.Tazeev, B.A.Trofimov, O.G.Sinyashin. *Electrochem. Commun.*, **6**, 700 (2004)

ORGANIC CHEMISTRY OF ELEMENTAL PHOSPHORUS

V.A.Milyukov, Yu.H.Budnikova, O.G.Sinyashin

A.E.Arbusov Institute of Organic and Physical Chemistry

Kazan Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences

8, Ul. Acad. Arbuzova, 420088 Kazan, Russian Federation, Fax +7(8432)75–2253

The principal achievements and the modern trends in the development of the chemistry of elemental phosphorus are analysed, described systematically and generalised. The synthetic potential of this promising line of research on organoelement chemistry are demonstrated, first of all, the advantages of the preparation of organophosphorus compounds directly from white phosphorus. The attention is focused on the mechanisms of nucleophilic reactions involving phosphorus, the activation and transformation of elementary phosphorus in the coordination sphere of transition metal complexes. Electrochemical approaches to the synthesis of organic phosphorus derivatives based on white phosphorus are considered.

Bibliography — 251 references.

Received 29th December 2004