

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ТЕРМИНАЛЬНЫХ АЦЕТИЛЕНОВ¹

© 2023 г. М. В. Тарасов^а, *, В. В. Хризанфорова^а, Т. В. Грязнова^а, Ю. Г. Будникова^а

^аИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр, Казань, Россия

*e-mail: t.maxim1618@gmail.com

Поступила в редакцию 29.11.2022 г.

После доработки 15.03.2023 г.

Принята к публикации 21.03.2023 г.

Электрокаталитическое фосфорилирование терминальных ацетиленов диарилфосфиноксидами в присутствии катализатора $\text{vruCo}(\text{BF}_4)_2$ впервые реализовано в условиях электровосстановления с выходами целевых продуктов до 75%. Природа растворителя и фонового электролита, присутствие кислорода и воды определяют образование насыщенных и ненасыщенных продуктов фосфорилирования ацетиленов. Варьирование вышеописанных факторов осуществлялось с целью оптимизации процесса электросинтеза для достижения стерео- и хемоселективности. Вольтамперометрические исследования использовали для установления редокс-свойств реагентов для понимания процессов с участием кобальтового катализатора.

Ключевые слова: терминальный ацетилен, диарилфосфиноксид, кобальтовый катализатор, электролиз, электрохимическое восстановление, циклическая вольтамперометрия

DOI: 10.31857/S0424857023110130, **EDN:** NHRTQQ

ВВЕДЕНИЕ

Фосфорорганические соединения (ФОС) играют важную роль в различных отраслях химии, промышленности и фармацевтики. Среди большого класса ФОС особое место занимают фосфиноксиды. Они обладают широким спектром биологической активности, в первую очередь противовирусной и антибактериальной, и другой (например, 1-арилэтилфосфонат обладает свойствами иммуносупрессора с центральным типом действия) [1, 2]. Третичные фосфиноксиды используются для стабилизации наносистем в синтезе полупроводников [3], экстрагенты благородных, редкоземельных и трансураниевых элементов [4–6] в качестве компонентов люминесцентных и фотохромных материалов [7–9]. Бета-кетофосфиноксиды являются экстрагентами для металлов в среде жидкость–жидкость [10]. Фосфорзамещенные алкины – чрезвычайно универсальные и важные каркасные элементы в синтезе структурно сложных соединений фосфора [11–13]. Для получения таких соединений обычно используются реакции Михаэлиса–Арбузова [14] и Михаэлиса–Беккера [15, 16]. Несмотря на огромную популярность этих традиционных методов в настоящее время они нуждаются в модернизации, поскольку не удовлетворяют критериям со-

временного синтеза: высокая эффективность, селективность и функциональная толерантность. Реакции кросс-сочетания, катализируемые переходным металлом, являются одним из наиболее важных и мощных методов создания новых связей не только углерод–углерод, но и углерод–гетероатом [17–22]. В последние несколько лет все больше внимания привлекают методы сочетания терминальных алкинов и соединений $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$, катализируемые металлом. Существующие методики введения фосфорных фрагментов в различные субстраты имеют ряд недостатков: предварительная функционализация исходных соединений, стехиометрическое (некаталитическое) использование металлореагентов, образование большого количества вредных отходов, жесткие условия реакций или ограничение областей применения субстратов [17–19, 23–28]. Поэтому очень важно разработать новые и надежные методики синтеза фосфорзамещенных алкинов. Несмотря на долгую историю функционализации алкинов [17, 19, 23–28], поиск новых более атом-экономных и мягких путей и катализаторов весьма актуален. В связи с этим возникает необходимость разработки альтернативного метода получения фосфорилированных ацетиленов, который бы учитывал существующие ограничения. Применение электрохимических методов позволит проводить реакции в мягких условиях без специально добавленных окислителей, таких как AgBF_4 или $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, при контролируемом потенциале и комнатной темпе-

¹ Публикуется по материалам XX Всероссийского Совещания “Электрохимия органических соединений” ЭХОС-2022, Новочеркасск, 18.10–22.10.2022.



R = H (**1a**), *p*-CF₃ (**1b**),
m-CH₃ (**1b**)

1g

Рис. 1. Ряд терминальных ацетиленов, используемых в исследовании.

ратуре, а также проанализировать отдельные стадии реакции.

Согласно литературным данным, прямое кросс-сочетание диарилфосфиноксидов с ацетиленами в зависимости от условий реакции может приводить к получению большого спектра продуктов, насыщенных, алкенил- и алкинилпроизводных, в присутствии воды получают β-кетофосфиноксиды, в условиях окислительного сочетания образуются фосфорные гетероциклы. Методы получения R-этинилфосфиноксидов предполагают использование палладиевых катализаторов (Pd(OAc)₂/Ph₃P, Pd) и дополнительных окислителей, например AgBF₄ [25]. Фосфорилированные олефиновые производные синтезируют в условиях инертной атмосферы, для исключения окислительного влияния кислорода воздуха на кратные связи, с использованием медных катализаторов, также представлены работы с использованием смешанных никелевых катализаторов [25–26]. Получение же β-кетофосфонатов основано на использовании исключительно кислородсодержащего окружения с добавлением крайне сильного окислителя K₂S₂O₈ [27]. Полностью насыщенные соединения образуются, как правило, при использовании алколятов Li [28]. Кросс-сочетание диарилфосфиноксидов с терминальными ацетиленами в электрохимических условиях малоизучено [6]. Этот метод зарекомендовал себя как путь к малоотходному, высокочистому производству значимых соединений, что отвечает всем принципам зеленой химии. Известные способы получения таких соединений всегда включают в себя окислительные условия, зачастую с большим количеством дорогостоящих реагентов и гетерогенных катализаторов.

Целью настоящей работы является установление закономерностей фосфорилирования терминальных ацетиленов диарилфосфиноксидами в электрокаталитических условиях при использовании в качестве катализатора комплекса кобальта, $\text{bpyCo}(\text{BF}_4)_2$, для создания эффективного метода кросс-сочетания фосфорного прекурсора R₂P(O)H и ацетиленовых производных в одну стадию при комнатной температуре, в отсутствие добавленных окислителей или восстановителей. Важным фактором является уменьшение экономических издержек за счет замены дорогостоящих

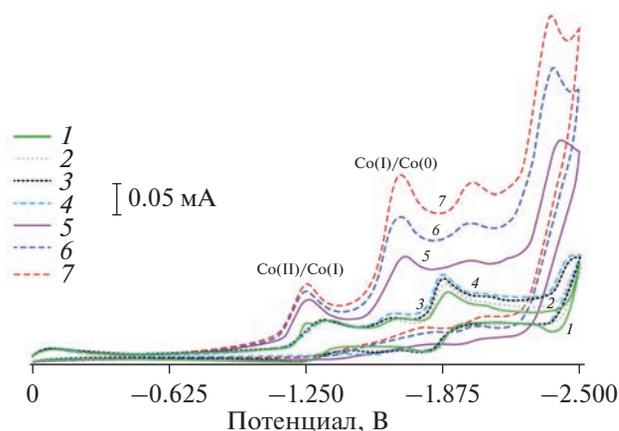


Рис. 2. ЦВА 5 мМ раствора $\text{bpyCo}(\text{BF}_4)_2$ до (зеленая 1) и после добавления 1 эквивалента Ph₂P(O)H (серая 2), 2 экв. (черная 3) и 3 экв. (синяя 4). Лиловая вольтамперограмма (5) соответствует раствору $\text{bpyCo}(\text{BF}_4)_2$ после добавления 1 эквивалента PhC≡CH, темнофиолетовая (6) и красная (7) — соответственно 2 и 3 эквивалентов фенилацетилена.

палладиевых катализаторов на более дешевые, но не менее эффективные кобальтовые аналоги.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение электрохимических свойств исходных реагентов методом ЦВА

Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) были изучены электрохимические свойства исходных реагентов: терминальных ацетиленов (**1a–1g**) (рис. 1), дифенилфосфиноксида (**2**, см. схему 1), комплекса кобальта, $\text{bpyCo}(\text{BF}_4)_2$.

Установлено, что изучаемые ацетилены являются электрохимически неактивными в доступной области потенциалов (3.0...–3.0 В), дифенилфосфиноксид восстанавливается необратимо при –2.90 В. Комплекс кобальта $\text{bpyCo}(\text{BF}_4)_2$ восстанавливается постадийно, что ранее подробно изучалось в многочисленных работах, например, описанных в [29–32]. На вольтамперограмме раствора комплекса в ацетонитриле (рис. 2) присутствует пик перехода Co(III)–Co(II) при потенциале –0.12 В, два последующих пика восстановления соответствуют переходам Co(II)–Co(I) и Co(I)–Co(0) при потенциалах (–1.40 и –1.65 В), что согласуется с литературными данными [29–32].

При добавлении к раствору комплекса кобальта эквимольного количества Ph₂P(O)H форма кривой остается почти неизменной, дальнейшее добавление фосфорного компонента заметно не влияет на вид вольтамперограммы (рис. 2). При добавлении к раствору $\text{bpyCo}(\text{BF}_4)_2$ одного эквивалента PhC≡CH ведет к значительному изменению вольтамперограммы (рис. 2). Наблюдается увеличение по току пика восстановления Co(I)–

Co(0) при -1.65 В, что может согласовываться с каталитической регенерацией кобальта (0) при этом потенциале в присутствии ацетилена, который сам не редокс-активен.

Таким образом, ЦВА обнаруживает взаимодействие восстановленных форм комплекса кобальта с партнерами сочетания, что позволяет использовать его в качестве катализатора в реакции электрохимического восстановительного фосфорилирования терминальных ацетиленов дифенилфосфиноксидом.

*Электрохимическое восстановительное
кросс-сочетание терминальных ацетиленов
с дифенилфосфиноксидом
в присутствии $\text{vruCo}(\text{BF}_4)_2$*

Экспериментально установлено, что совместные электролизы терминальных ацетиленов (**1a–1r**) и дифенилфосфиноксида (**2**) в присутствии каталитических количеств $\text{vruCo}(\text{BF}_4)_2$ (10 мол. %) в условиях восстановления могут протекать с образованием 5 различных продуктов (**3–7**) в зависимости от условий проводимых реакций (схема 1).

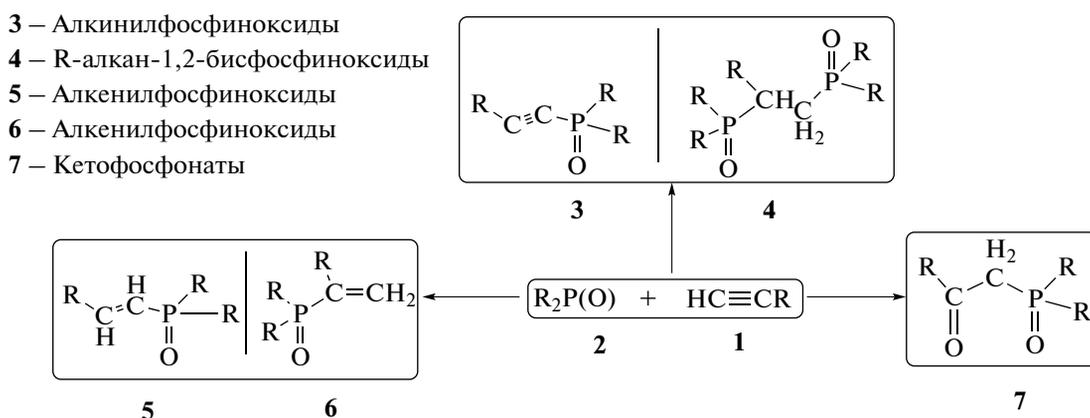


Схема 1. Спектр возможных продуктов взаимодействия терминальных ацетиленов и дифенилфосфиноксида в процессе электролиза в разных восстановительных условиях.

Ранее продукты (**3–8**) взаимодействия терминальных ацетиленов и дифенилфосфиноксида были получены другими методами с участием переходных металлов [33–37], и выделенные в настоящей работе продукты соответствуют им по своим характеристикам. Ниже подробно рассмотрено получение каждого из продуктов в условиях электролиза.

*Образование R-этинилфосфиноксидов
и бисфосфиноксидов*

Совместное электрохимическое восстановление терминальных ацетиленов (**1a–1r**) и дифенилфосфиноксида в присутствии каталитических количеств $\text{vruCo}(\text{BF}_4)_2$ (10 мол. %) в ацетонитриле в гальваностатическом режиме при использовании Et_4NBF_4 в качестве фонового электролита приводит к образованию соединений (**3** и **4**) при постоянно контролируемом потенциале катализа $-1.50\dots-1.56$ В (схема 2). Постоянство потенциала электролиза обуславливалось быстрой скоростью регенерации кобальтового катализатора, что позволило использовать данный режим при неизменном токе и потенциале одновременно. Для синтеза была выбрана ячейка с разделением катодного и анодного пространств, реагенты бра-

лись в эквимольных количествах. Мониторинг реакционной смеси проводился методом ЯМР ^{31}P -спектроскопии. В табл. 1 представлены выходы продуктов (**3** и **4**).

После пропускания 1Φ электричества через реакционную смесь методом ЯМР ^{31}P -спектроскопии фиксируется образование R-этинил-фосфиноксида (**3**). При дальнейшем пропускании электричества в растворе реакционной смеси появляется осадок 1,2-бис(дифенилфосфино)этан Р,Р-диоксид (**4**), согласно данным ЯМР-спектроскопии, который может быть удален методом декантирования. Образование этого соединения (**4**) можно предотвратить добавлением ТЕМРО в реакционную смесь в процессе электросинтеза, что связано с ингибированием дальнейшей реакции (**3**) посредством связывания промежуточных радикалов. Следует отметить, что применение в качестве растворителя смеси ацетонитрила с тетрагидрофураном (1 : 2) в процессе электролиза образуется исключительно фосфорилированный ацетилен (**3**), а при проведении синтеза в диметилформамиде при использовании 2 эквивалентов дифенилфосфиноксида основным продуктом является 1,2-бис(дифенилфосфино)этан Р,Р-диоксид (**4**) (схема 2). Следует отметить, что при использовании 3-метилбутина-1 (**1r**) при любом соотношении исходных

реагентов бисфосфиноксид (**4**) не образуется. В спектре ЯМР ^{31}P реакционной смеси всегда наблюдается только один синглет $\delta_{\text{P}} = 11.0$ м. д., относящийся к резонансу фосфора в *изо*-пропилацетилен-

дифенилфосфиноксиде (**3г**). Совместный электролиз ди-*p*-толилфосфиноксида с фенилацетиленом и $\text{bpyCo}(\text{BF}_4)_2$ (10 мол. %) аналогично приводит к фенилацетилен-ди(*p*-толил)фосфиноксиду (**3д**).

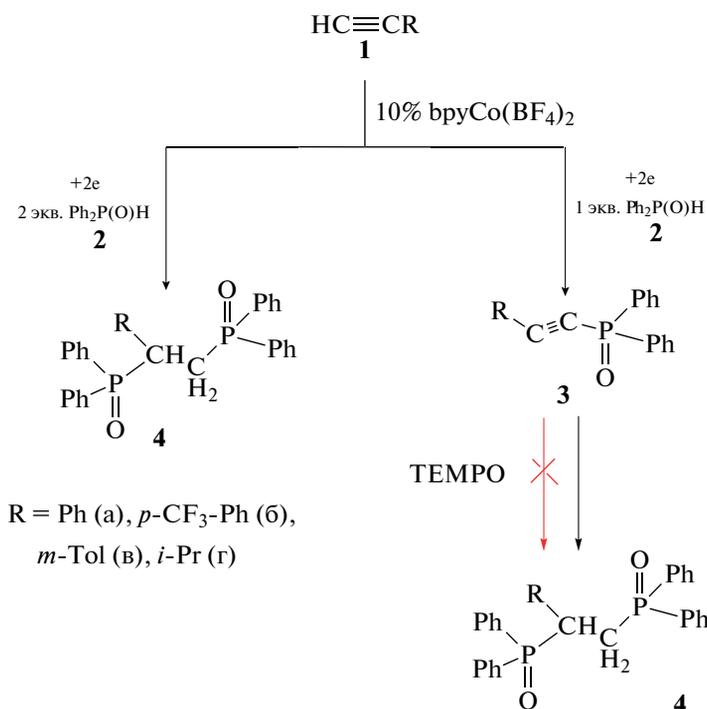


Схема 2. Фосфорилирование терминальных ацетиленов дифенилфосфиноксидом в присутствии $\text{bpyCo}(\text{BF}_4)_2$ (10 мол. %) в условиях электровосстановления.

Таблица 1. Выходы выделенных продуктов совместных электролизис $\text{RC}\equiv\text{CH}$ с различными заместителями и дифенилфосфиноксида при использовании определенных фоновых электролитов

№	R	Растворитель	Фоновая соль	Выход R-этинил-фосфиноксида, 3 , %	Выход 1,2-бис(дифенилфос-фино)-R-этан Р,Р-диооксида, 4 , %
1	Ph	CH_3CN	Et_4NBF_4	72	15
2	Ph	CH_3CN	Bu_4NBF_4	65	21
3	Ph	CH_3CN	Et_4NCl	68	13
4	Ph	CH_3CN	NaBF_4	0	0
5	Ph	ДМФА	Et_4NBF_4	20	70
6	Ph	$\text{CH}_3\text{CN}/\text{ТГФ}$	Et_4NBF_4	75	0
7	<i>m</i> -Tol	CH_3CN	Et_4NBF_4	64	28
8	<i>m</i> -Tol	CH_3CN	NaBF_4	0	0
9	<i>m</i> -Tol	ДМФА	Et_4NBF_4	16	75
10	<i>m</i> -Tol	$\text{CH}_3\text{CN}/\text{ТГФ}$	Et_4NBF_4	70	0
11	<i>p</i> - CF_3 -Ph	CH_3CN	Et_4NBF_4	58	30
10	<i>p</i> - CF_3 -Ph	CH_3CN	NaBF_4	0	0
11	<i>p</i> - CF_3 -Ph	ДМФА	Et_4NBF_4	21	72
12	<i>i</i> -Pr	CH_3CN	Et_4NBF_4	74	0
13	<i>i</i> -Pr	CH_3CN	NaBF_4	0	0
14	<i>i</i> -Pr	ДМФА	Et_4NBF_4	65	0

с площадью рабочей поверхности 8 мм². Электродом сравнения служила система Ag/AgNO₃ в MeCN, вспомогательным электродом — платиновая проволока диаметром 1 мм и длиной 10 мм. Измерения проводили в термостатируемой (25°C) трехэлектродной ячейке в атмосфере аргона. Циклические вольтамперограммы соединений фиксировали в MeCN при концентрации субстрата 5×10^{-3} моль л⁻¹ в 0.01 М растворе Bu₄NBF₄. Скорость линейной развертки потенциала 100 мВ/с.

Препаративные электролизы проводились с использованием источника постоянного тока Б5-49 в трехэлектродной ячейке в гальваностатическом режиме при постоянном контроле потенциала рабочего электрода. Значение потенциала рабочего электрода фиксировалось при помощи вольтметра постоянного тока В7-27 относительно электрода сравнения — Ag/0.01 М AgNO₃, в ацетонитриле. Рабочий с площадью поверхности 20 см² и противоэлектрод с площадью поверхности 4 см² — платиновые пластины. Катодное и анодное пространство было разделено, в качестве диафрагмы использовалась керамическая пластинка с величиной пор 900 нм. В качестве фонового электролита использовались: Et₄NBF₄, Bu₄NBF₄, NaBF₄, Et₄NCl. Во время электролиза электролит перемешивался магнитной мешалкой.

Спектры ЯМР ¹H регистрировались на мультинуклеарных спектрометрах Avance DRX 400 (Bruker) — 400 МГц, относительно внутреннего стандарта — сигнала остаточных протонов дейтерированного растворителя. Спектры ЯМР ³¹P регистрировались на мультинуклеарных спектрометрах — 600 МГц. Спектры ИК регистрировались на спектрометре Vector 22 FT-IR (Bruker) с диапазоном волны 4000–400 см⁻¹. Масс-спектры ESI были записаны на спектрометре AmazonX (Bruker Daltonik GmbH, Германия) в положительном режиме с капиллярным напряжением —4500 В.

Реактивы

Реактивы: Ph₂P(O)H 97% CAS 4559-70-0, PhC≡CH, (*m*-Tol)C≡CH 97% CAS 766-82-5, 3-метилбутин-1 96% CAS 298-23-2, Et₄NBF₄, Bu₄NBF₄, NaBF₄, Et₄NCl.

В качестве растворителей использовались: ацетонитрил, ДМФА, EtOAc, CHCl₃. Катализатором выступал bpyCo(BF₄)₂.

Синтез катализатора

Катализатор получен по известной методике в виде желтых кристаллов [30]. К 3.41 г тетрафторбората кобальта Co(BF₄)₂·6H₂O в 100 мл этилового спирта при перемешивании по каплям добавляли 1.56 г 2,2'-бипиридила в 30–50 мл того же

растворителя. Реакционная смесь перемешивалась при постоянной температуре (25°C) в течение суток до выпадения кристаллического осадка, который затем отфильтровывали, промывали ледяным этиловым спиртом. Полученный комплекс сушили в вакуумном сушильном шкафу в течение 2–3 сут при температуре 55°C, выход 95% [30].

Общая методика электросинтеза

В электрохимическую ячейку помещали 0.50 ммоль дифенилфосфиноксида, 0.50 ммоль терминального ацетиленового и 0.05 ммоль бипиридил-тетрафторбората кобальта в 30 мл ацетонитрила, затем добавляется фоновый электролит. Электролиз вели с разделением анодного и катодного пространств при перемешивании магнитной мешалкой. Через электролит пропускали 2 Ф электричества из расчета на один моль исходного фосфорного агента (54 мА/ч). Линейная развертка потенциала — 60 мВ/с, синтез был проведен в электровосстановительных условиях. По окончании электролиза реакционную смесь упаривали на роторном испарителе. Остаток очищали с применением растворителями, в которых малорастворим фоновый электролит, Et₄NBF₄ — *t*-BuOH, Bu₄NBF₄ — H₂O, NaBF₄ — CHCl₃, Et₄NCl — CHCl₃, или очищали на хроматографической колонке с силикагелем (элюент гексан/этилацетат 60/40). Для получения β-кето-*R*-ацетилдифенилфосфиноксидов (**7**) в реакционную смесь добавляли несколько капель воды.

Фенилэтинил-дифенилфосфин оксид 3а [45], 0.11 г (72%), белый порошок, т. пл. 92°C. Спектр ЯМР ¹H (CD₃CN, δ): 7.89–7.84 (м, 4H), 7.73 (т, *J* = 7.27 Гц, 2H), 7.63–7.60 (м, 4H), 7.56–7.52 (м, 5H) м. д. Спектр ЯМР ¹³C NMR (500 MHz, CD₃CN, δ): 136.7, 132.4, 132.0, 131.6, 129.0, 128.5, 124.7, 105.4, 81.7 м. д. Спектр ЯМР ³¹P (CD₃CN, δ): 11.2 м. д. УФ-спектр (CH₃CN, λ): 254 и 2264 нм. ИК-спектр (KBr, табл., ν): 2188 см⁻¹ ESI-MS: *m/z* = 303.05 [M + H]⁺. Рассчитано (%): C 79.47, H 4.96, P 10.26. C₂₀H₁₅OP. Найдено (%): C 76.61, H 4.74, P, 10.38.

***p*-Трифторфенилэтинил-дифенилфосфин оксид 3б** [46], 0.11 г (58%), белый порошок. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ): 7.98–7.87 (м, 4H), 7.73 (д, *J* = 7.45 Гц, 2H), 7.69 (д, *J* = 7.64 Гц, 2H), 7.53–7.45 (м, 6H) м. д. Спектр ЯМР ¹³C NMR (600 MHz, CDCl₃, δ): 132.87, 132.54, 131.20, 128.77, 126.67, 125.74, 124.94, 103.04, 85.71 м. д. Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃, δ): 11.6 м. д. ИК-спектр (KBr, табл., ν): 2186 см⁻¹ ESI-MS: *m/z* = 371.00 [M + H]⁺. Рассчитано (%): C 68.11, H 3.78, P 8.38. C₂₁H₁₄F₃OP. Найдено (%): C 67.81, H 3.53, P 8.49.

***m*-Толлилэтинил-дифенилфосфин оксид 3в** [46], 0.10 г (64%), белый порошок, т. пл. 150–152°C.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ): 7.83–7.80 (м, 4H), 7.56–7.52 (м, 6H), 7.48 (с, 1H), 7.34 (д, $J = 7.65$ Гц, 1H), 7.01–6.95 (м, 2H), 2.35 (с, 3H) м. д. Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , δ): 11.9 м. д. ИК-спектр (KBr, табл., ν): 2178 cm^{-1} ESI-MS: $m/z = 317.02$ $[\text{M} + \text{H}]^+$. Рассчитано (%): С 79.74, Н 5.38, Р 9.81. $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{OP}$. Найдено (%): С 79.53, Н 5.13, Р, 9.98.

3-Метил-бутин-1-ил-дифенилфосфин оксид 3г, 0.098 г (74%), светло-желтый порошок, т. пл. 123–124°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ): 7.75 (д, $J = 8.1$ Гц, 2H), 7.72 (д, $J = 7.89$ Гц, 2H), 7.44 (т, $J = 7.20$ Гц, 2H), 7.37–7.32 (м, 4H), 3.09 (м, 1H), 1.21 (д, $J = 6.92$ Гц, 6H) м.д. Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3): $\delta = 11.3$ м. д. ИК-спектр (KBr, табл., ν): 2184 cm^{-1} . ESI-MS: $m/z = 269.04$ $[\text{M} + \text{H}]^+$. Рассчитано (%): С 76.12, Н 6.34, Р 11.57. $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{OP}$. Найдено (%): С 75.91, Н 6.19, Р, 11.68.

Фенилацетилен-ди(*p*-толил)фосфиноксид (3д) [45], 0.12 г (73%), бесцветное масло. Спектр ЯМР ^1H (CHCl_3 , δ): 7.81–7.77 (м, 2H), 7.68–7.65 (м, 3H), 7.43 (д, $J = 10.6$ Гц, 4H), 7.37 (д, $J = 9.8$ Гц, 4H), 2.41 (с, 6H). ЯМР ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ): 144.5, 132.8, 131.9, 130.6, 130.4, 129.7, 128.5, 120., 104.3, 86.2, 21.6. Спектр ЯМР ^{31}P (CHCl_3 , δ): с 10.9 м. д. Спектр ИК(KBr, табл., ν): 2187 cm^{-1} . ESI-MS: $m/z = 331.00$ $[\text{M} + \text{H}]^+$. Рассчитано (%): С 80.00, Н 5.76, Р 9.39. $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{OP}$. Найдено (%): С 79.89, Н 5.78, Р, 9.56.

(1-Фенилэтан-1,2-диил)-бис(дифенилфосфин оксид) 4а [47], 0.17 г (70%), белый кристаллический порошок. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$, δ): 8.06–8.02 (м, 2H), 7.55–7.46 (м, 5H), 7.46–7.43 (м, 1H), 7.36–7.32 (м, 7H), 7.18–7.15 (м, 3H); 7.15–7.13 (м, 4H), 6.85–6.80 (м, 3H), 4.31–4.24 (м, 1H), 3.16–3.11 (м, 1H), 2.86–2.78 (м, 1H) м.д. Спектр ЯМР ^{13}C NMR (500 MHz, $\text{DMCO}-d_6$, δ): 133.5, 132.1, 131.8, 131.5, 130.9, 129.0, 128.7, 128.6, 29.7, 28.4 м. д. Спектр ЯМР ^{31}P ($\text{DMCO}-d_6$, δ): 35.7, 30.49 (дд, $J_{\text{PP}} = 46.7$ Гц) м. д. MALDI: 506.11 $[\text{M}]^+$. Рассчитано (%): С 75.89, Н 5.53, Р 12.25. $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{P}_2$. Найдено (%): С 75.71, Н 5.39, Р, 12.38.

(1-*p*-Трифторметилфенилэтан-1,2-диил)-бис(дифенилфосфин оксид) 4б [47], 0.20 г (72%), белый кристаллический порошок. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$, δ): 8.08–8.06 (м, 2H), 7.60–7.54 (м, 5H), 7.46–7.45 (м, 1H), 7.45–7.38 (м, 4H), 7.29–7.20 (м, 8H); 7.06–7.05 (м, 4H), 4.41–4.36 (м, 1H), 3.17–3.11 (м, 1H), 2.89–2.80 (м, 1H) м. д. Спектр ЯМР ^{31}P ($\text{DMCO}-d_6$, δ): 34.4, 29.2 (дд, $J_{\text{PP}} = 45.9$ Hz) м.д. Спектр ЯМР ^{19}F ($\text{DMCO}-d_6$, δ) –62.19 м. д. MALDI: 574.13 $[\text{M}]^+$. Рассчитано (%): С 68.99, Н 4.70, Р 10.80. $\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{F}_3\text{O}_2\text{P}_2$. Найдено (%): С 68.74, Н 4.59, Р, 10.98.

(1,2-Дифенилэтан-1,2-диил)бис(дифенилфосфин оксид) 4в [48], 0.24 г (82%), белый кристалли-

ческий порошок. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$, δ): 8.01–7.96 (м, 8H), 7.56–7.52 (м, 12H), 7.36–7.32 (м, 4H), 7.23–7.15 (м, 6H), 3.15 (дд, $J = 7.05$ и 12.2 Гц, 2H) м. д. Спектр ЯМР ^{31}P ($\text{DMCO}-d_6$, δ): 36.1, 30.5 (дд, $J_{\text{PP}} = 46.9$ Hz) м. д. MALDI: 582.18 $[\text{M}]^+$. Рассчитано (%): С 78.35, Н 5.50, Р 10.65. $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{P}_2$. Найдено (%): С 78.14, Н 5.35, Р, 10.74.

Фенилэтилен-дифенилфосфиноксид (5а) [49], 0.097 г (64%), желтый кристаллический порошок, т. пл. 167–170°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ): δ 7.88–7.76 (м, 4H), 7.61–7.53 (м, 5H), 7.455–7.45 (м, 6H), 7.30 (д, $J = 6.02$ Гц, 1H), 6.86 (дд, $J = 17.10$ Гц, 1H) м. д. Спектр ЯМР ^{13}C NMR (600 MHz, CDCl_3 , δ): 149.7, 145.4, 132.6, 132.1, 131.7, 131.5, 130.8, 129.0, 128.7, 128.6, 127.6, 126.9, 119.3, 118.4 м. д. Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , δ): с 22.1 м. д. ИК-спектр (KBr, табл., ν): 1680 cm^{-1} . ESI-MS: $m/z = 305.05$ $[\text{M} + \text{H}]^+$. Рассчитано (%): С 78.94, Н 5.59, Р 10.20. $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{OP}$. Найдено (%): С 78.69, Н 5.49, Р, 10.46.

(*m*-Толлил)-этилен-дифенилфосфиноксид (5б) [49], 0.092 г (56%), желтый порошок, т. пл. 173–175°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ): 7.78–7.71 (м, 4H), 7.58–7.56 (м, 6H), 7.58 (с, 1H), 7.44 (д, $J = 7.88$ Гц, 1H), 7.02–6.94 (м, 2H), 2.43 (с, 3H) м. д. Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , δ): с 22.8 м.д. ИК спектр (KBr, табл., ν): 1668 cm^{-1} . ESI-MS: $m/z = 305.05$ $[\text{M} + \text{H}]^+$. Рассчитано (%): С 79.24, Н 5.97, Р 9.75. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{OP}$. Найдено (%): С 78.69, Н 5.49, Р, 10.46.

3-Метил-бутенилдифенилфосфиноксид (5в), 0.09 г (68%), желтый порошок, т. пл. 120°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ): 7.52–7.40 (м, 10H), 7.38 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.17 (д, $J = 18.4$ Гц, 1H), 3.24 (м, 1H), 1.18 (д, $J = 7.12$ Гц, 6H). Спектр ЯМР ^{31}P (CHCl_3 , δ): 24 м. д. Спектр ИК 1672 cm^{-1} . Рассчитано (%): С 75.55, Н 7.03, Р 11.48. $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{OP}$. Найдено (%): С 75.34, Н 6.83, Р, 11.37.

β -Кетофенилацетилдифенилфосфиноксид (7а) [50], белый кристаллический порошок, т. пл. 130–132°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ): 8.32–8.26 (м, 2H), 7.81–7.77 (м, 6H), 7.48–7.42 (м, 5H), 7.43–7.38 (м, 2H), 4.08 (д, $J = 15.2$ Гц, 2H). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , δ): 32.63 м.д. ИК-спектр (KBr, табл., ν): 1762 cm^{-1} . Рассчитано (%): С 75.00, Н 5.31, Р 9.69. $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{P}$. Найдено (%): С 74.84, Н 5.18, Р, 9.61.

3-Метил-бутанон-2-дифенилфосфиноксид (7б) [50], белый кристаллический порошок, т. пл. 63–65°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ): 7.82–7.74 (м, 4H), 7.58–7.54 (м, 2H), 7.52–7.43 (м, 4H), 3.76 (д, $J = 15.0$ Гц, 2H), 3.53 (м, 1H), 1.14 (д, $J = 6.98$ Гц, 6H). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , δ): 29.25 м. д. ИК-спектр (KBr, табл., ν): 1756 cm^{-1} . ESI-MS: $m/z = 287.00$ $[\text{M} + \text{H}]^+$. Рассчитано (%): С 71.33, Н 6.64, Р 10.84. $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{P}$. Найдено (%): С 71.23, Н 6.47, Р 10.74.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00017).

Авторы благодарят ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за проведенные исследования.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhao, Y.-L., Wu, G.-J., Li, Y., Gao, L.-X., & Han, F.-S., [NiCl₂(dppp)]-Catalyzed Cross-Coupling of Aryl Halides with Dialkyl Phosphite, Diphenylphosphine Oxide, and Diphenylphosphine, *Chemistry – A Europ. J.*, 2012, vol. 18, no. 31, p. 9622.
- Hamel, M., Lecinq, M., Gulea, M., & Kozelka, J., Ortho-(methylsulfanyl)phenylphosphonates and derivatives: Synthesis and applications as mono- or bidentate ligands for the preparation of platinum complexes, *J. Organometallic Chem.*, 2013, vol. 745–746, p. 206.
- Snee, P.T., Somers, R.C., Nair, G., Zimmer, J.P., Bawendi, M.G., & Nocera, D.G., A Ratiometric CdSe/ZnS Nanocrystal pH Sensor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2006, vol. 128, no. 41, p. 13320.
- Paine, R.T., Bond, E.M., Parveen, S., Donhart, N., Duesler, E.N., Smith, K.A., & Nöth, H., Synthesis and Coordination Properties of 1-(Diphenylphosphine oxide)-1-(2'-pyridylN-oxide)-3-(diphenylphosphine oxide)propane, *Inorganic Chem.*, 2002, vol. 41, no. 2, p. 444.
- Alguacil, F.J. and Alonso, M., Transport of cadmium from a mixture of HCl and H₃PO₄ using phosphine oxides (Cyanex 921 and Cyanex 923) as carriers: the influence of the membrane diluents (Exxsol D100 and Solvesso 100), *Hydrometallurgy*, 2002, vol. 74, no. 3–4, p. 195.
- Khrizanforova, V., Khrizanforov, M., Gryaznova, T., and Budnikova, Y., Electrochemical Approaches to Phenylphosphine Oxide Derivatives Synthesis, *ECS Transactions*, 2016, vol. 72, no. 29, p. 35.
- Dvorko, M.Y., Glotova, T.E., Ushakov, I.A., and Gussarova, N.K., Reaction of secondary phosphine oxides with acylacetylenes, *Russ. J. Organic Chem.*, 2010, vol. 46, no. 4, p. 485.
- Wang, Y., Li, Z., Wang, J., Li, J., and Lin, Y., Graphene and graphene oxide: biofunctionalization and applications in biotechnology, *Trends in Biotechnol.*, 2011, vol. 29, no. 5, p. 205.
- Subhan, M. A., Hasegawa, Y., Suzuki, T., Kaizaki, S., and Shozo, Y., Remarkable chiral and luminescent properties of novel Yb(III) and Eu(III) complexes containing BINAPO ligand, *Inorganica Chim. Acta*, 2009, vol. 362, no. 1, p. 136.
- Hayashi, Y., Matano, Y., Suda, K., Kimura, Y., Nakao, Y., and Imahori, H., Synthesis and Structure-Property Relationships of 2,2-Bis(benzo[b]phosphole) and 2,2-Benzo[b]phosphole-Benzo[b]heterole Hybrid π -Systems, *Chemistry – A Europ. J.*, 2012, vol. 18, no. 50, p. 15972.
- Shen, Y., Zheng, J., Xin, Y., Lin, Y., & Qi, M., Synthesis of perfluoroalkylated heterocyclic phosphonates, *J. Chem. Soc., Perkin Transactions 1*, 1995, no. 8, p. 997.
- Ruder, S.M. and Norwood, B.K., Cycloaddition of Enamines with Alkynylphosphonates. A Route to Functionalized Medium Sized Rings, *Tetrahedron Lett.*, 1994, vol. 35, p. 3473.
- Lecerclé, D., Sawicki, M., and Taran, F., Phosphine-Catalyzed α -P-Addition on Activated Alkynes: A New Route to P–C–P Backbones, *Organic Letters*, 2006, vol. 8, no. 19, p. 4283.
- Syam Prasad, G., Manjunath, M., Kishore Kumar Reddy, K.R., Sarathi Reddy, O.V., and Suresh Reddy, C., Synthesis and antibacterial activity of new aryl/alkyl phosphonates via Michaelis-Arbuzov rearrangement, *ARKIVOC*, 2006, vol. 16, p. 128.
- Meziane, D., Hardouin, J., Elias, A., Guenin, E., and Lecouvey, M., Microwave Michaelis-Becker synthesis of diethyl phosphonates, tetraethyl diphosphonates, and their total or partial dealkylation, *Heteroatom Chem.*, 2009, vol. 20, no. 6, p. 369.
- Vu, A. P., Shaffer, E. A., Byington Congiardo, L. K., and Knight, D. A., The Michaelis–Becker Reaction in Phosphonium and Imidazolium Ionic Liquids, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 2010, vol. 185, no. 9, p. 1845.
- Gao, Y., Wang, G., Chen, L., Xu, P., Zhao, Y., Zhou, Y., & Han, L.-B., Copper-Catalyzed Aerobic Oxidative Coupling of Terminal Alkynes with H-Phosphonates Leading to Alkynylphosphonates, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2009, vol. 131, no. 23, p. 7956.
- Gulykina, N.S., Dolgina, T.M., Bondarenko, G.N., & Beletskaya, I.P., Hydrophosphorylation of Terminal Alkynes Catalyzed by Palladium, *Russ. J. Organic Chem.*, 2003, vol. 39, no. 6, p. 797.
- Zhang, H., Zhang, X.-Y., Dong, D.-Q., and Wang, Z.-L., Copper-catalyzed cross-coupling reactions for C–P bond formation, *RSC Advances*, 2015, vol. 5, no. 65, p. 52824.
- Didehban, K., Vessally, E., Hosseinian, A., Edjlali, L., and Khosroshahi, E. S., Nanocatalysts for C–Se cross-coupling reactions, *RSC Advances*, 2018, vol. 8, no. 1, p. 291.
- Nejati, K., Ahmadi, S., Nikpassand, M., Kheirollahi Nezhad, P. D., and Vessally, E., Diaryl ethers synthesis: nano-catalysts in carbon-oxygen cross-coupling reactions, *RSC Advances*, 2018, vol. 8, no. 34, p. 19125.
- Hosseinian, A., Mohammadi, R., Ahmadi, S., Monfared, A., and Rahmani, Z., Arylhydrazines: novel and versatile electrophilic partners in cross-coupling reactions, *RSC Advances*, 2018, vol. 8, no. 59, p. 33828.
- Zhang, J.-Q., Chen, T., Zhang, J.-S., & Han, L.-B., Silver-Free Direct Synthesis of Alkynylphosphine Oxides via spC–H/P(O)–H Dehydrogenative Coupling Catalyzed by Palladium, *Organic Letters*, 2017, vol. 19, no. 17, p. 4692.
- Orita, A., Otera, J., Yang, X., Matsuo, D., Suzuma, Y., Fang, J.-K., and Hara, K., Ph₂P(O) Group for Protection of Terminal Acetylenes, *Synlett*, 2011, no. 16, p. 2402.
- Yang, J., Chen, T., Zhou, Y., Yin, S.-F., and Han, L.-B., Mechanistic Studies on the Palladium-Catalyzed Cross Dehydrogenative Coupling of P(O)–H Compounds with Terminal Alkynes: Stereochemistry and Reactive Intermediates, *Organometallics*, 2015, vol. 34, no. 20, p. 5095.
- Liu, L., Wu, Y., Wang, Z., Zhu, J., and Zhao, Y., Mechanistic Insight into the Copper-Catalyzed Phos-

- phorylation of Terminal Alkynes: A Combined Theoretical and Experimental Study, *J. Organic Chem.*, 2014, vol. 79, no. 15, p. 6816.
27. Chen, X., Li, X., Chen, X.-L., Qu, L.-B., Chen, J.-Y., Sun, K., and Zhao, Y.-F., A one-pot strategy to synthesize β -ketophosphonates: silver/copper catalyzed direct oxyphosphorylation of alkynes with H-phosphonates and oxygen in the air, *Chem. Commun.*, 2015, vol. 51, no. 18, p. 3846.
 28. Zhang, J.-S., Zhang, J.-Q., Chen, T., and Han, L.-B., t-BuOK-mediated reductive addition of P(O)-H compounds to terminal alkynes forming β -arylphosphine oxides, *Organic & Biomolec. Chem.*, 2017, vol. 15, no. 26, p. 5462.
 29. Будникова, Ю.Г., Кафиятуллина, А.Г., Каргин, Ю.М., Синяшин, О.Г. Металлокомплексный катализ в органическом электросинтезе. Электрокаталитическое восстановление органических галогенидов под действием комплекса кобальта с 2,2'-бипиридиллом. *ЖОХ*. 2000. Т. 70. Вып. 9. С. 1538.
 30. Будникова, Ю.Г., Кафиятуллина, А.Г., Каргин, Ю.М., Синяшин, О.Г. Кинетические закономерности электрохимического восстановления органических галогенидов под действием комплексов кобальта с 2,2'-бипиридиллом. *ЖОХ*. 2001. Т. 71. Вып. 2. С. 258.
 31. Будникова, Ю.Г., Кафиятуллина, А.Г., Каргин, Ю.М., Синяшин, О.Г. Электро-каталитическое восстановление органических галогенидов под действием комплекса кобальта с 2,2'-бипиридиллом. *Изв. Акад. наук*. 2002. Т. 51. № 9. С. 1562.
 32. Будникова, Ю.Г., Кафиятуллина, А.Г., Каргин, Ю.М., Синяшин, О.Г. Электро-химическое восстановление комплексов кобальта и никеля с лигандами, стабилизирующими металл в низкой степени окисления. *Изв. Акад. наук*. 2003. Т. 52. № 7. С. 1423.
 33. Zhang, J.-Q., Chen, T., Zhang, J.-S., and Han, L.-B., Silver-Free Direct Synthesis of Alkynylphosphine Oxides via spC-H/P(O)-H Dehydrogenative Coupling Catalyzed by Palladium, *Organic Lett.*, 2017, vol. 19, no. 17, p. 4692.
 34. Zhang, P., Zhang, L., Gao, Y., Xu, J., Fang, H., Tang, G., & Zhao, Y., Copper-catalyzed tandem phosphination-decarboxylation-oxidation of alkynyl acids with H-phosphine oxides: a facile synthesis of β -ketophosphine oxides, *Chem. Commun.*, 2015, vol. 51, no. 37, p. 7839.
 35. Gulyukina, N.S., Dolgina, T.M., Bondarenko, G.N., Beletskaya, I.P., Bondarenko, N.A., Anri, Zh.-K., Lavern', D., Ratovelomanana-Vidal', V., and Zhene, Zh.-P., Hydrophosphorylation of Terminal Alkynes Catalyzed by Palladium, *Zh. Org. Khim.* 2003, vol.38, p. 600.
 36. Yang, J., Chen T, Zhou Y, Yin S, and Han L.-B., Palladium-Catalyzed Dehydrogenative Coupling of Terminal Alkynes with Secondary Phosphine Oxides, *Chem. Commun.*, 2015, vol. 51, p. 3549.
 37. Hu, G., Zhang, Y., Su, J., Li, Z., Gao, Y., and Zhao, Y., Ag-mediated cascade decarboxylative coupling and annulation: a convenient route to 2-phosphinobenzo[b]phosphole oxides, *Organic & Biomolec. Chem.*, 2015, vol. 13, no. 30, p. 8221.
 38. Zhang, J.-S., Zhang, J.-Q., Chen, T., and Han, L.-B., t-BuOK-mediated reductive addition of P(O)-H compounds to terminal alkynes forming β -arylphosphine oxides, *Organic & Biomolec. Chem.*, 2017, vol. 15, no. 26, p. 5462.
 39. Kirk – Othmer encyclopedia, 3 ed., vol. 1, N. Y., 1978, p. 192–193.
 40. Zeng, Y.-F., Tan, D.-H., Lv, W.-X., Li, Q., and Wang, H., Silver-Catalyzed Aerobic Oxidative Decarboxylative Coupling of Arylpropionic Acids with H-Phosphine Oxides: Mild and Facile Synthesis of β -Oxophosphine Oxides, *Europ. J. Organic Chem.*, 2015, vol. 20, p. 4335.
 41. Budnikova, Y.H., Dolengovsky, E.L., Tarasov, M.V., and Gryaznova, T.V., Recent advances in electrochemical C-H phosphorylation, *Front. Chem.*, 2022, vol. 10, p. 1054116.
 42. Gryaznova, T.V., Nikanshina, E.O., Fayzullin, R.R., Isl'mov, D.R., Tarasov, M.V., Kholin, K.V., and Budnikova, Y.H., EPR-electrochemical monitoring of P-C coupling: Towards one-step electrochemical phosphorylation of acridine, *Electrochim. Acta*, 2022, vol. 428, p. 140946.
 43. Yurko, E.O., Gryaznova, T.V., Kholin, K.V., Khrizanforova, V.V., and Budnikova, Y.H., External oxidant-free cross-coupling: Electrochemically induced aromatic C-H phosphonation of azoles with dialkyl-H-phosphonates under silver catalysis, *Dalton Transactions*, 2018, vol. 47, no. 1, p. 190.
 44. Khrizanforova, V.V., Kholin, K.V., Khrizanforov, M.N., Kadirov, M.K., and Budnikova, Y.H., Electrooxidative CH/PH functionalization as a novel way to synthesize benzo[b] phosphole oxides mediated by catalytic amounts of silver acetate, *New J. Chem.*, 2018, vol. 42, no. 2, p. 930.
 45. Hongjie, R., Ling-Guo, Me., Hailong, Xu, Yuqing, L., and Lei, W., Additive-free coupling of bromoalkynes with secondary phosphine oxides to generate alkynylphosphine oxides in acetic anhydride, *Organic and Biomolec. Chem.*, 2020, vol. 18, no. 6, p. 1087.
 46. Jia, Y., Tieqiao, C., Yongbo, Z., Shuangfeng, Y., and Li-Biao, H., Palladium-catalyzed dehydrogenative coupling of terminal alkynes with secondary phosphine oxides, *Chem. Commun.*, 2015, vol. 51, no.17, p. 3549.
 47. Guo, H., Yoshimura, A., Chen, T., Saga, Y., and Han, L.-B., Air-induced double addition of P(O)-H bonds to alkynes: a clean and practical method for the preparation of 1,2-bisphosphorylethanes, *Green Chem.*, 2017, vol. 19(6), p. 1502.
 48. Khachatryan, R.A., Sayadyan, S.V., Grigoryan, N.Yu., and Indzhikyan, M.G., Synthesis of tertiary phosphines and phosphine oxides by nucleophilic addition reactions using interfacial catalysts or superbasic media, *J. general chem. USSR*, 1988, vol. 58, no. 11, p. 2197.
 49. Juhász, K., Varga, B., Bagi, P., and Hell, Z., Heterogeneous Catalytic Method for the Copper(II)-Catalysed Addition of H-Phosphinates and Secondary Phosphine Oxides to Phenylacetylene, *Catal. Lett.*, 2022, vol. 152, p. 1100.
 50. Liu, B., Song, Q., Liu, Z., and Wang, Z., Silver-Catalyzed Oxyphosphorylation of Unactivated Alkynes, *Adv. Synth. Catal.*, 2021, vol. 363, p. 3214.