

УДК 544.431.15+544.433.3+546.18

## ФОСФОРЦЕНТРИРОВАННЫЕ РАДИКАЛЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ. ОБЗОР<sup>§</sup>

© 2022 г. Ю. Г. Будникова<sup>1,\*</sup>

Поступило 16.05.2022 г.

После доработки 21.07.2022 г.

Принято к публикации 29.07.2022 г.

Фосфорсодержащие соединения обладают огромным синтетическим потенциалом из-за их широкого применения в фармацевтике, биологии, агрохимии, органическом синтезе и материаловедении. Поиск новых селективных реакций их получения требует более глубокого понимания свойств и реакционной способности ключевых интермедиатов, к которым относятся фосфорцентрированные радикалы. Особый интерес представляют пути стабилизации таких радикалов, обладающих необычными физическими свойствами. В настоящем обзоре проанализированы и обобщены основные достижения и тенденции генерирования как высоко реакционноспособных фосфорных радикалов и их вовлечения в практически значимые реакции синтеза, в первую очередь образование связи фосфор–углерод, так и пути синтеза устойчивых радикалов, их физико-химические свойства, магнитно-резонансные параметры. Несмотря на долгий исторический путь развития исследований, принципиально важные достижения в этой области были получены за последнее десятилетие.

*Ключевые слова:* фосфорцентрированные радикалы, катион-радикалы, анион-радикалы, электрохимия, связь фосфор-углерод, электронный парамагнитный резонанс

DOI: 10.31857/S2686953522600179

### I. ВВЕДЕНИЕ

Радикалы, в том числе фосфорцентрированные, тесно связаны с жизнью и здоровьем человека и широко используются в биологии, химии, функциональных материалах и других областях, играют ключевую роль в процессах разрыва и образования связей [1–10]. Причем интерес представляют как устойчивые радикалы (в том числе и катион-, и анион-радикалы), в первую очередь, для создания новых материалов, вследствие их уникальных физических свойств (оптических, электрических, магнитных и т.д.), так и высоко-реакционноспособные, нестабильные радикалы, как ключевые интермедиаты важных процессов образования новых связей фосфор–углерод, либо как инициаторы – медиаторы химических реакций. Однако высокая реакционная способность, разупорядоченность и короткие периоды полураспада радикалов ограничивают их широкое применение для создания новых материалов.

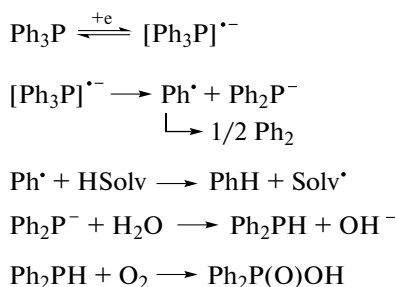
<sup>§</sup> Работа представлена в тематический выпуск “Свободные радикалы в фундаментальной и прикладной химии”.

<sup>1</sup> ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ Российской академии наук, 420088 Казань, Россия

\*E-mail: olefindirector@gmail.com

Большинство фосфор-центрированных радикалов с высокой долей спиновой плотности ( $>0.85$ ) у одного атома проявляют себя только как мимолетные промежуточные продукты в химических превращениях, а не как типичные стабильные парамагнитные синтоны. Поэтому получение стабильных и упорядоченных радикалов остается большой проблемой.

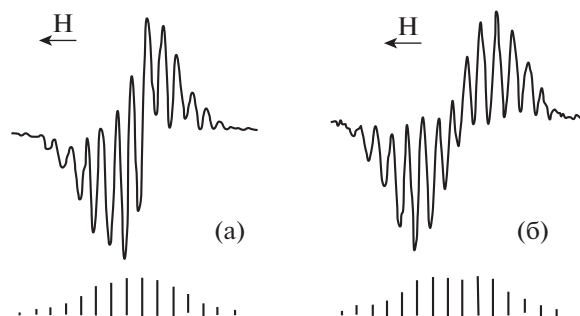
Возбужденные состояния анион- или катион-радикалов, в том числе фосфорцентрированных, достигаются соответствующими процессами либо фото-, либо электро-, либо чисто химического окисления/восстановления прекурсоров. К настоящему времени признано, что реакции радикалов фосфора являются мощным и устойчивым инструментом синтеза различных фосфорорганических соединений. Генерация фосфинильных ( $L_2P^{\bullet}$ ) или фосфонильных ( $L_2\dot{P}(O)$ ) радикалов и их присоединение к ненасыщенным соединениям является эффективным методом образования связи C–P [11, 12]. Как правило, для этих реакций требуются стехиометрические количества окислителей или восстановителей, оснований и радикальных инициаторов, что усложняет реакции и делает процессы неэкономичными. За последние несколько лет был достигнут значительный прогресс в разработке экологически безопасных и мягких условий реакций. Кроме того, эти реак-



**Схема 1.** Электровосстановительное генерирование анион-радикала  $\text{Ph}_3\text{P}^{\cdot-}$  [23].

ции обладают широкой толерантностью к функциональным группам, причем протекают в ряде случаев по легкому для реализации и атом-экономному путям. Соединения фосфора также могут использоваться в качестве радикальных носителей цепей для получения углерод-центрированных радикалов из органогалогенидов, ксантатов и т.п. [12]. Реакции, протекающие через формирование фосфорцентрированных радикалов, обобщены в многочисленных обзорах [11–19], однако, как ни странно, свойства, характеристики собственно фосфорцентрированных радикалов, катион- и анион-радикалов систематически не анализировались, а исследования пионеров в этой области цитируются редко. Атом фосфора обладает относительно большим магнитным моментом, благодаря которому фосфорцентрированные радикалы характеризуются дополнительным парамагнитным параметром, константой сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с ядром атома фосфора. Эта константа несет важную информацию о таких особенностях строения и реакционной способности фосфорцентрированных радикалов, которые не проявляются в спектрах ЭПР радикалов другого типа [6, 20].

В настоящем небольшом обзоре собрана информация о фосфорцентрированных радикалах, характеристиках их спектров ЭПР, путях их син-



**Рис. 1.** ЭПР-спектры электрохимически генерированных анион-радикалов  $\text{Ph}_3\text{P}^{\cdot-}$  (а) и  $\text{Ph}_3\text{PO}^{\cdot-}$  (б) [21].

теза или генерации, а также некоторых практических применениях.

## II. АНИОН-РАДИКАЛЫ

Интерес к генерированию анион-радикалов производных фосфора и поиску путей их стабилизации или, наоборот, использованию их в качестве реакционноспособных короткоживущих интермедиатов селективных реакций, возник давно, в начале 70-х годов. Для этих целей оказались очень полезны электрохимические методы, поскольку они позволяют точно определить значение потенциала восстановления и провести реакцию в контролируемых условиях, так, чтобы зафиксировать анион-радикал методом ЭПР и в некоторых случаях установить его магнитно-резонансные параметры. Зафиксированных в растворе, и, тем более, выделенных и полностью охарактеризованных анион-радикалов фосфорных соединений намного меньше, чем катион-радикалов.

Восстановление третичных фосфинов ароматического ряда происходит при высоких отрицательных потенциалах [1–5], значения потенциалов полувывода восстановления некоторых из них в ДМФ приведены в табл. 1. Наиболее детально изучена реакция восстановления трифенилфосфина [1–5]. Методами вольтамперометрии показано, что процесс начинается с обратимого переноса одного электрона и образования анион-радикала (схема 1). Электрохимическим генерированием анион-радикалов  $\text{Ph}_3\text{P}$  в трехэлектродной ячейке при потенциале от  $-2.18$  до  $-2.23$  В и температуре  $-40^\circ\text{C}$  Ильясову и Каргину удалось накопить достаточное количество анион-радикалов и впервые записать их спектр ЭПР [21]. Спектр содержит 16 линий со сверхтонкой структурой (СТВ), отнесенных к расщеплению сигнала от ядра  $^{31}\text{P}$ , от трех *para*- и шести *ortho*-протонов бензольных колец с соотношением констант  $a^{\text{P}} : a_n^{\text{H}} : a_0^{\text{H}} \approx 3 : 2 : 1$ , величина  $a^{\text{P}} = 3.3$  Э и  $g = 2.0033$  (рис. 1). Этот спектр, в отличие от спектра ЭПР парамагнитных частиц, полученных химическим восстановлением трифенилфосфина, отнесен к первичному анион-радикалу. Анион-радикал трифенилфосфина нестабилен. Относительно направлений его последующих химических превращений в растворах приводятся различные данные. Среди продуктов препаративного электролиза раствора в диметилформамиде (ДМФ) обнаружены бензол, трифенилфосфиноксид, иодид бутилтрифенилфосфония и дифенилфосфиновая кислота [23], в работе [24] зафиксировано образование дифенила. Для процесса предложена схема 1 [23].

Савьян и соавт. [25] показали, что электролит фона участвует в последующих реакциях анион-радикала трифенилфосфина с образованием це-

**Таблица 1.** Потенциалы полуволн восстановления третичных фосфинов, фосфиноксидов и их аналогов в ДМФ на фоне Et<sub>4</sub>NI

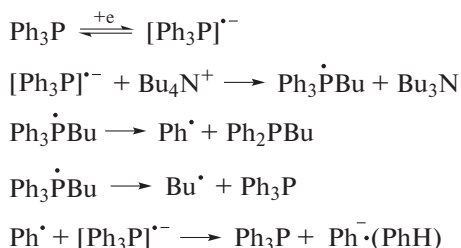
Соединение	-E <sub>1/2</sub> , В	Ссылка	Соединение	-E <sub>1/2</sub> , В	Ссылка
Ph <sub>3</sub> P	2.16	[21]	Ph <sub>2</sub> P(α-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> )	2.27	[22]
	2.70	[24]	PhP(α-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	2.26	[22]
	2.67	[22]		2.49	[22]
Ph <sub>2</sub> PBz	2.56	[22]	(α-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> P	2.24	[22]
Ph <sub>3</sub> PO	1.95	[21]	Ph <sub>3</sub> PS	1.87	[21]
	2.49	[22]		2.42	[22]
	2.54	[25]	(PhCH=CH) <sub>3</sub> PS	1.41; 1.60	[21]
	2.51	[24]	Ph <sub>3</sub> PSe	2.16	[22]
Ph <sub>2</sub> MePO	2.58	[22]	Ph <sub>2</sub> EtPSe	2.28	[22]
Ph <sub>2</sub> EtPO	2.57	[22]	Ph <sub>2</sub> BzPSe	2.22	[22]
Ph <sub>2</sub> BzPO	1.44	[21]	(PhCH=CH) <sub>3</sub> PO	1.62	[21]

[21] Электрод сравнения (э. с.) – донная ртуть. [24, 25] Электролит фона – Bu<sub>4</sub>NI, э. с. – насыщенный каломельный электрод (НКЭ). [22] Э. с. – НКЭ, Bz – benzyl.

лой гаммы продуктов – бутилдифенилфосфина, трибутиламина, бензола, причем в электролите отсутствовали дифенил, дифенилфосфин, дифенилфосфиновая кислота, трифенилфосфиноксид. Предложена следующая схема каталитического процесса с регенерацией Ph<sub>3</sub>P (схема 2).

Оксиды третичных фосфинов восстанавливаются значительно легче самих фосфинов. Значения потенциалов E<sub>1/2</sub> первой волны приведены в табл. 1. Во многих случаях наблюдаются вторые волны при более отрицательных (на 250–300 мВ) потенциалах. Перенос первого электрона в аprotонном растворителе обратим и приводит к образованию анион-радикалов (схема 3).

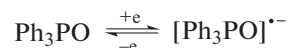
Спектр ЭПР анион-радикала трифенилфосфиноксида имеет сверхтонкую структуру за счет взаимодействия неспаренного электрона с ядром атома фосфора <sup>31</sup>P (a<sup>P</sup> = 4.4 Э), тремя *para*- (a<sub>n</sub><sup>H</sup> = 2.8 Э) и шестью *ortho*- (a<sub>0</sub><sup>H</sup> = 1.4 Э) протонами; g-фактор равен 2.0031 (рис. 1) [21, 26]. Константы СТВ фосфорорганических анион-радикалов немного отличаются от соответствующих величин



**Схема 2.** Электрокаталитическое восстановление Ph<sub>3</sub>P [25].

для анион-радикалов, полученных восстановлением щелочными металлами [21]. Вероятно, эта разница обусловлена образованием ионных пар с катионами металлов. В случае электрохимического способа генерации (полярные растворители, объемные противоионы), ЭПР-спектр соответствует спектру свободного анион-радикала, что подтверждает преимущество этого метода исследования. Последующая химическая реакция анион-радикала трифенилфосфиноксида в ДМФ и ГМФА в присутствии катионов тетраалкиламмония в MeCN [25] имеет отчетливо каталитический характер, и, по кулонометрическим данным, процесс восстановления в области потенциалов первой волны сопровождается переносом 7–8 электронов на одну молекулу Ph<sub>3</sub>PO. В качестве продуктов восстановления образуются Ph<sub>2</sub>P(OEt) или Ph<sub>2</sub>P(OBu) с выходом 70–80%; дифенил и дифенилэтилфосфиноксид не обнаружены. Предположительно процесс идет по схеме 4 [25].

Разработка устойчивых, в первую очередь при комнатной температуре, радикалов остается важнейшей проблемой. Стабилизация фосфор-центрированных радикалов довольно сложна из-за ограниченного числа энергетически доступных валентных орбиталей фосфора [27, 28]. Несмотря на эту трудность, за последние 15 лет получены и выделены различные радикалы путем введения стерически загруженных и/или π-сопряженных



**Схема 3.** Электровосстановительное генерирование анион-радикала Ph<sub>3</sub>P(O)<sup>·-</sup> [21, 22, 26].

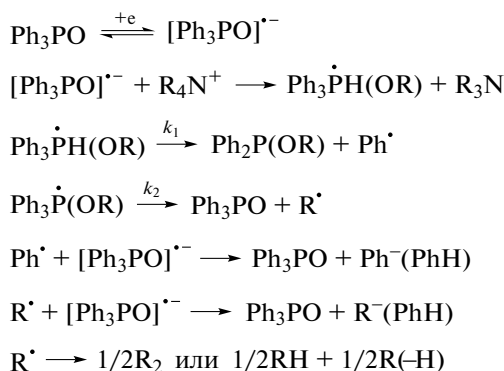


Схема 4. Восстановление  $\text{Ph}_3\text{PO}$  и продукты распада соответствующего анион-радикала [25].

лигандов [27, 29–31]. Анион-радикалы в основном образуются при восстановлении соединений, содержащих ненасыщенные связи, такие как  $\text{P}=\text{C}$  [29–31],  $\text{P}=\text{P}$  [32, 33] и  $\text{P}=\text{O}$  [34], в результате неспаренный электрон может локализоваться на разрыхляющей  $\pi$ -орбитали двойной связи.

В 2019 г. группа Ванга выделила и охарактеризовала трехкоординированные нетригональные пниктоген-центрированные анион-радикалы и исследовала их реакционную способность [27]. Однако это безусловное достижение сопровождалось утверждением, что ни о каких анион-радикалах  $\text{R}_3\text{E}$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) до того момента не сообщалось, потому что НСМО  $\text{R}_3\text{E}$  с тригональной геометрией представляет собой антисвязывающую, разрыхляющую орбиталь  $\sigma_{\text{E-R}}$ . С вышеописанными результатами российских электрохимиков-пионеров [21, 26] они, по-видимому, не были знакомы. Трехвалентные соединения фосфора ( $\text{R}_3\text{P}$ ) преимущественно имеют тригонально-пирамидальную геометрию. Они демонстрируют сильные  $\sigma$ -донорные, но незначительные акцепторные свойства, приписываемые высоколежащим разрыхляющим орбиталям  $\sigma_{\text{E-R}}$ . Они имеют широкий спектр применения в качестве  $\sigma$ -донорных лигандов в органических реакциях, катали-

зируемых переходными металлами. Ванг предположил, что поскольку НСМО  $\text{R}_3\text{E}$  с тригональной геометрией представляет собой антисвязывающую орбиталь  $\sigma_{\text{E-R}}$ , то восстановление сильным восстановителем должно привести к разрыву связи  $\text{E}-\text{C}$ , а не к образованию стабильного анион-радикала [35].

Отличающаяся реакционная способность  $\text{R}_3\text{P}$  с нетригональной геометрией возникает из-за слияния неподеленной пары электронов и вакантной  $p$ -орбитали у атома фосфора. Поскольку НСМО нетригональных соединений  $\text{R}_3\text{P}$  в основном состоят из вакантных  $p$ -орбиталей ядер фосфора [35], Ванг пришел к выводу, что такие молекулы могут подвергаться одноэлектронному восстановлению с образованием более стабильных анион-радикалов  $\text{R}_3\text{P}^{\bullet-}$ , если энергетические уровни НСМО окажутся подходящими.

Хотя редокс-свойства нетригональных соединений трехвалентного фосфора исследовались и ранее, соответствующие предполагаемые анион-радикалы никогда не регистрировались вследствие их быстрой димеризации [36]. Ванг показал [27], что одноэлектронное восстановление нетригональных соединений  $\text{R}_3\text{E}$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ), при содействии нового стерически затрудненного трис-амидного лиганда, дает стабильные анион-радикальные соли, несущие Т-образные ядра фосфора (схема 5) или другого пниктогена. Структурные и спектроскопические исследования в сочетании с теоретическими расчетами показывают, что неспаренный электрон в основном находится на  $p$ -орбитали фосфорного центра (рис. 2).

На циклических вольтамперограммах (ЦВА) наблюдается обратимый пик одноэлектронного восстановления **1** при  $E_{1/2} = -2.28$  В относительно э.с.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , что подтверждает возможность образования стабильных анион-радикалов.

Спектроскопия ЭПР и расчеты показали, что спиновая плотность в основном находится на  $p$ -орбитали атома фосфора, которая перпендикулярна плоскости  $\text{N}_3\text{P}$ .

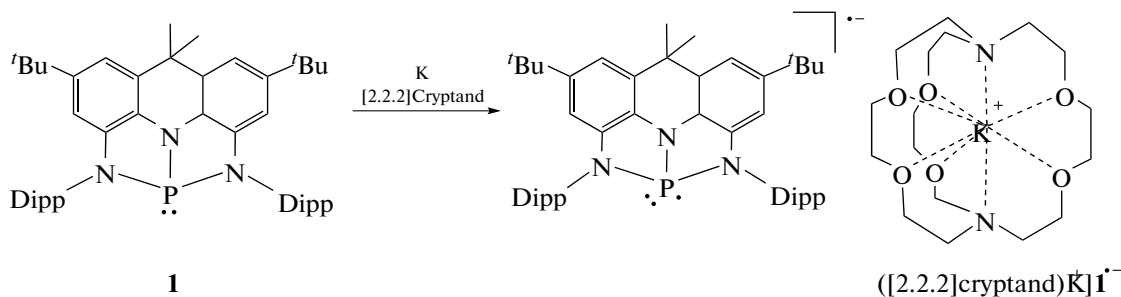


Схема 5. Синтез анион-радикальной соли с нетригональным фосфорным центром [27].

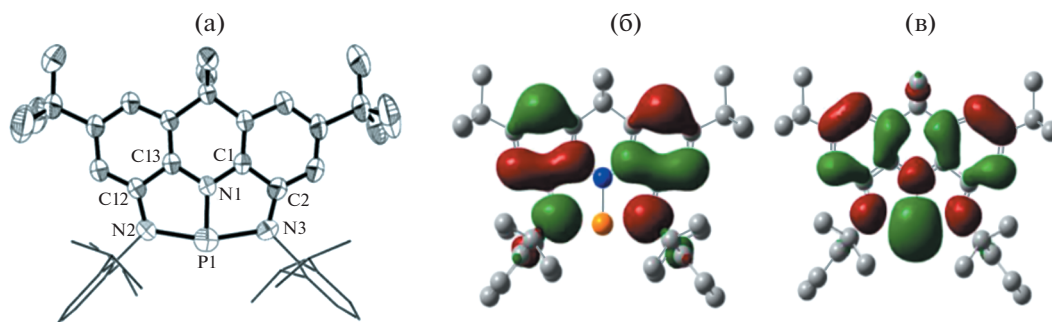


Рис. 2. Молекулярная структура (а) и распределение спиновой плотности анион-радикала  $1^{\cdot-}$ : НОМО (б), LUMO (в) [27]. Copyright ©Wiley 2019.

Парамагнетизм солей анион-радикалов был подтвержден данными непрерывной спектроскопии ЭПР X-диапазона. В спектре ЭПР  $[(2.2.2)\text{cryptand}]\text{K}^+1^{\cdot-}$  в растворе ТГФ при комнатной температуре наблюдается дублетный сигнал, обусловленный связью с одним ядром фосфора ( $g = 2.0043$ ) (рис. 3). Константа изотропного сверхтонкого взаимодействия с атомом фосфора ( $a^P = 42.4$  Гс) намного меньше, чем у анион-радикала фосфаалкена ( $a^P = 80.4$  Гс) [29], но находится в диапазоне устойчивых анион-радикалов фосфора (21.0–118.7 Гс) [31]. Сигналы спектра ЭПР  $[(2.2.2)\text{cryptand}]\text{K}^+1^{\cdot-}$  показывают анизотропные сверхтонкие расщепления с высоким разрешением в замороженном растворе при 90 К (рис. 3б). На основании сравнения со значениями СТВ атомарного фосфора 38.4 и 0.6% спинов локализованы на  $3p$ - и  $3s$ -орбиталях атома фосфора соответственно, подтверждая, что неспаренный электрон в основном находится на фосфорном центре.

Стабильный кристаллический анион-радикал оксида триарилфосфина был получен в группе Кивала при использовании фосфорорганического каркаса нового типа за счет введения  $C(sp^3)$ -гибридизированных спирофлуоренильных мостиков в триарилфосфиноксидный фрагмент (рис. 4) [34].

Для выделения в твердом виде фосфор-центрированных анион-радикалов с повышенной стабильностью крайне важно стабилизировать уязвимые связи  $P-C(sp^2)$  в отрицательно заряженных частицах за счет достаточной стерической защиты. Кивала предложил включить атом фосфора в  $\pi$ -сопряженную полициклическую систему. Он синтезировал триарилфосфиноксидный каркас **1**, в котором мостиковые спиро соединения  $C(sp^3)$  декорированы жесткими флуоренильными фрагментами для стерической защиты центрального фосфорильного фрагмента. Было показано, что **2** химически восстанавливается до соответствующего анион-радикала  $2^{\cdot-}$  с уникальной стабильностью, что позволило впервые выделить и рентгеноструктурно охарактеризовать отрица-

тельно заряженное состояние триарилфосфиноксида (рис. 4). Экспериментальные и расчетные исследования выявили специфические электронные состояния в **2** и его радикал-анионе  $2^{\cdot-}$ , которые являются результатом стерических ограничений вокруг фосфорильного фрагмента.

Для выяснения значительного экранирования фосфорного центра были проведены исследования заселенности, натуральных орбиталей связей, натуральной локализованной молекулярной орбитали, атомов в молекулах (AIM, англ. *Atom in Molecules: A Quantum Theory*) и функции локализации электронов, которые подтвердили наличие отрицательной гиперконъюгации по фрагменту  $P-O$ . Анализ AIM показал, что критическая точка связи (bcp, англ. *bond critical point*)  $P-O$  смещена в сторону атома фосфора с расстоянием  $P-bcp$  0.88 Å и расстоянием  $O-bcp$  0.61 Å и характеризуется положительным Лапласианом электронной плотности, а также отрицательной плотностью электронной энергии. Эти результаты совместно с анизотропией графика плотности индуцированного тока объясняют необычный сдвиг в сильные поля спектра  $^{31}\text{P}$  ЯМР и стерические эффекты в фосфорсодержащих шестичленных циклах. Этот сдвиг обусловлен сильными электронными взаимодействиями с соседними ароматическими кольцами, зафиксированными в плоскости свя-

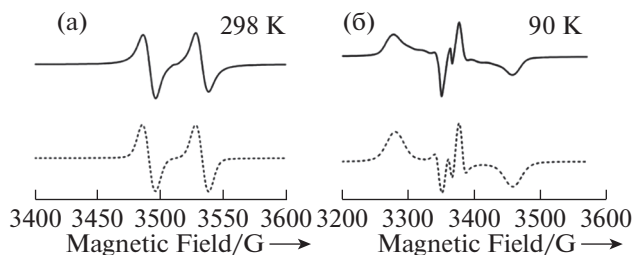
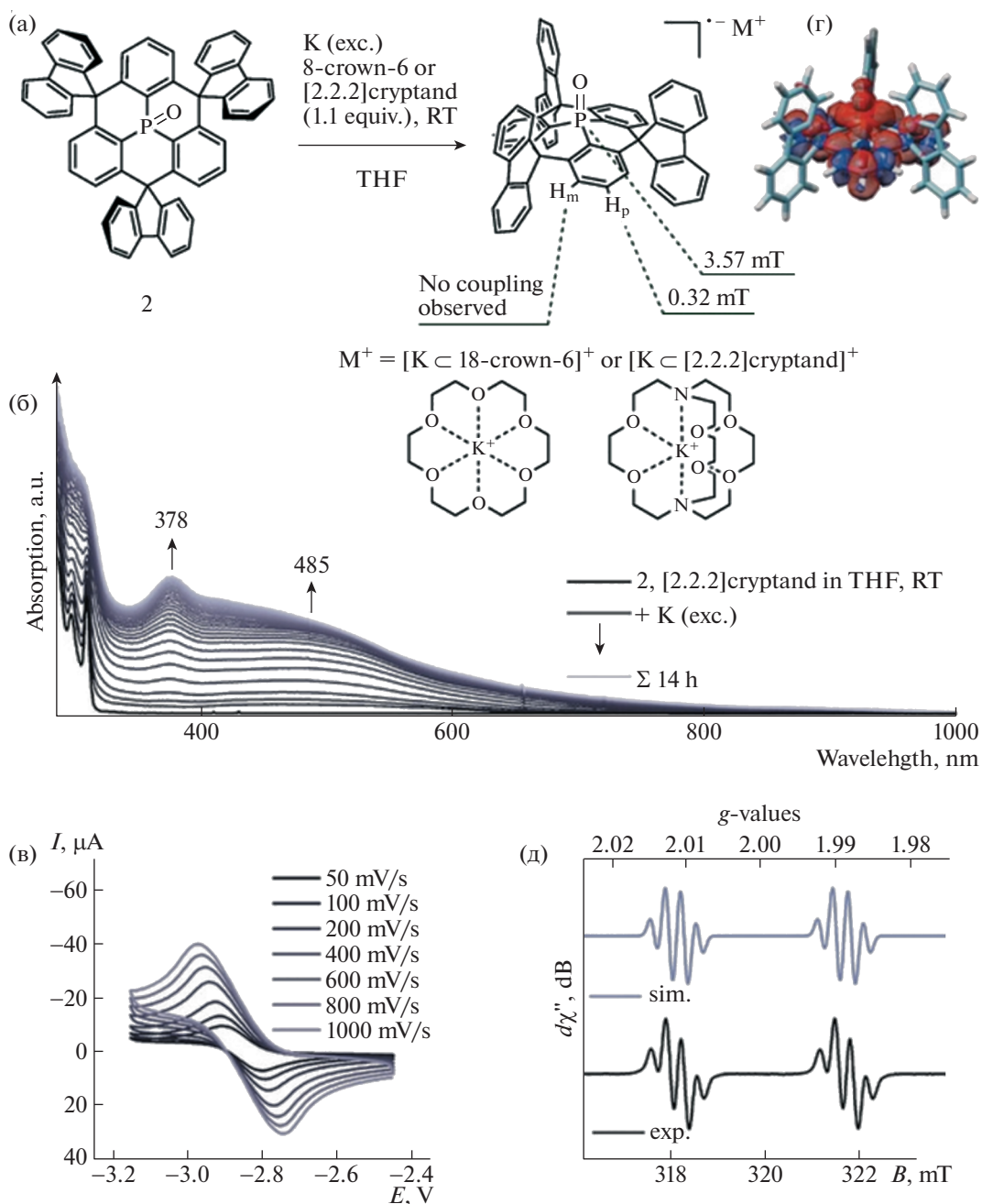


Рис. 3. Экспериментальные спектры ЭПР  $[(2.2.2)\text{cryptand}]\text{K}^+1^{\cdot-}$  в растворах ТГФ (сплошная линия) с моделированием (пунктирная линия) при разных температурах [27]. Copyright ©Wiley 2019.



**Рис. 4.** (а) Химическое восстановление **2** калием с 18-crown-6 или [2.2.2]cryptand. (б) Изменение полос поглощения в УФ/видимой области спектра при восстановлении **2**. (в) ЦВА **2** (в ТГФ с 0.1M  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ , относительно  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ). (г) ЭПР-спектр  $2^{\cdot-}$  в присутствии [2.2.2]cryptand в ТГФ при комнатной температуре (черный) и его симуляция (синий) [34]. Copyright © Wiley 2016.

зьями  $\text{C}(sp^3)$ , а также эффективным  $\pi$ -обратным донированием с заполненной  $p$ -орбитали на кислороде на разрыхляющую  $\sigma^*$ -орбиталь фосфора (отрицательная гиперконъюгация) [34].

Циклическая вольтамперометрия дает дополнительную информацию об электронной структуре **2**. В ТГФ соединение обратимо восстанавли-

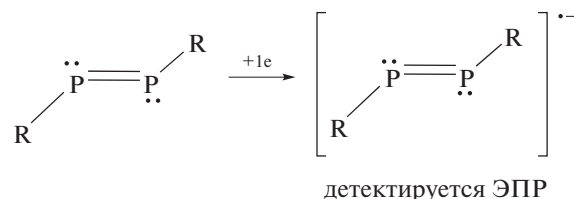
вается при  $-2.85$  В (относительно  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ) с переносом электрона на фосфорильный центр. Обработка **2** избытком металлического калия в ТГФ в присутствии 18-краун-6 или [2.2.2]криптана при комнатной температуре приводила к образованию раствора анион-радикала  $2^{\cdot-}$  темно-красного цвета (рис. 4а). Изменение цвета сопровождалось появлением максимума поглоще-

ния в УФ/видимой области спектра при 378 нм и широкой полосы с центром при 485 нм, достигающей насыщения через 14 ч (рис. 46). Спектральные характеристики практически не изменялись даже после продолжительной обработки избытком калия в течение трех дней, что указывает на достаточную стабильность заряженных частиц в этих условиях [34].

Непрерывный спектр ЭПР X-диапазона темно-красного раствора ТГФ, полученного восстановлением соединения **2** калием в присутствии [2.2.2]криптанда, зарегистрированный при комнатной температуре, демонстрирует резкий сигнал при  $g \approx 2$  с хорошо выраженной разрешенной сверхтонкой структурой (рис. 4д). Было обнаружено, что добавление [2.2.2]криптанда значительно увеличивает разрешение спектров ЭПР, скорее всего, вследствие прерывания взаимодействий между анион-радикалом и катионом калия за счет его включения в криптан. Наблюдаемая тонкая структура является результатом сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с внутренним атомом  $^{31}\text{P}$  ( $I = 1/2$ , 100%) в дополнение к сверхтонкому взаимодействию с тремя эквивалентными атомами  $^1\text{H}$  ( $I = 1/2$ , 99.9%) в *пара*-положения соседних фенильных колец. Спектр был смоделирован с эффективным значением  $g$  с центром при  $g_{\text{iso}} = 2.0001$ , шириной линии  $W_{\text{iso}} = 0.10$  мТл и константами сверхтонкого взаимодействия  $a(^{31}\text{P})$  и  $a(^1\text{H}_{\text{para}})$  99.9 МГц (3.57 мТл) и 8.96 МГц (0.32 мТл) соответственно [34]. Связи с *мета*-атомами водорода не наблюдалось. Наконец, зарегистрированный спектр ЭПР **2** $^{\cdot-}$  в присутствии [2.2.2]криптанда ясно указывает на образование дискретного анион-радикала триарилфосфиноксида с неспаренным электронным спином, делокализованным по фосфорильному фрагменту и трем соседним фенильным кольцам. Экспериментальные данные ЭПР подтверждают рассчитанными методом DFT.

Дифосфены, т.е. соединения с двойными связями  $\text{P}=\text{P}$ , могут принимать один электрон с образованием анион-радикальных частиц, потому что  $\pi^*$ -орбиталь дифосфенов энергетически ниже, чем у диазосоединений ( $\text{N}=\text{N}$ ), что связано с меньшим перекрыванием  $3p$ -орбиталей атомов  $\text{P}$  по сравнению с перекрыванием  $2p$ -орбиталей атомов  $\text{N}$ . Действительно, некоторые дифосфены можно восстановить химически или электрохимически так, чтобы получить соответствующие анион-радикалы (схема 6) [30, 32, 37–39].

Токито синтезировал анион-радикальные частицы дифосфена в виде стабильных кристаллических соединений  $[\text{Li}^+(\text{dme})_3][\text{Bbt}_2\text{P}_2^{\cdot-}]$  химическим восстановлением металлическим литием [32]. Свойства анион-радикалов были установлены с помощью ЭПР, УФ-видимой и рамановской



$\text{R} = \text{Mes}^*$ ,  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$ , 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ , Tbt, Bbt,  $t\text{Bu}$ , Ph, Cy  
 $\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ , Tbt = 2,4,6- $[\text{Me}_3\text{Si}]_2\text{CH}]_3\text{C}_6\text{H}_2$   
 Bbt = 2,6- $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_{2-4}\text{-}[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}]_1\text{C}_6\text{H}_2$

Схема 6. Метод генерирования долгоживущих анион-радикалов дифосфена.

спектроскопии, а родственный анион-радикал дистибена охарактеризован рентгеноструктурным анализом.

Исходный дифосфен **3** характеризуется обратимым пиком восстановления с  $E_{1/2} = -1.84$  В в ТГФ и необратимым пиком окисления в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  фон). Оптимизированные геометрии  $[\text{R}_2\text{P}_2]^{\cdot-}$  ( $\text{R} = \text{H}$ , Me, Ph, Mes) аналогичны соответствующим нейтральным частицам, за исключением немного большей длины связи  $\text{P}-\text{P}$ , подтверждая, что SOMO представляют собой простые  $\pi^*$ -орбитали двойных связей  $\text{P}=\text{P}$  [32]. Восстановление дифосфена металлическим литием в диметиловом эфире (ДМЭ) придает раствору фиолетовый цвет. Образование анион-радикальной частицы было подтверждено спектром ЭПР (рис. 5), который показал сверхтонкую структуру благодаря 2 эквив. атомов фосфора ( $g = 2.009$ ,  $a(^{31}\text{P}) = 135$  МГц), также, как и для ранее описанных, но не выделенных в чистом виде, анион-радикальных форм кинетически стабилизированных дифосфенов ( $g = 2.007\text{--}2.018$ ,  $a(^{31}\text{P}) = 120\text{--}150$  МГц) [37, 40–43]. В УФ-видимых спектрах анион-радикала в ДМЭ обнаружены характерные максимумы поглощения в области более длинных волн при 539 нм ( $\epsilon$  6000). Эти поглощения можно отнести к соответствующим  $\pi\text{-}\pi^*$ -электронным переходам. Литиевая соль анион-радикала дифосфена была успешно выделена в виде стабильного фиолетового порошка  $[\text{Li}^+(\text{dme})_3]$ , где  $\text{dme} =$  диметиловый эфир  $[\mathbf{3}^{\cdot-}]$  с выходом 53% [32].

Ямашита с коллегами выделили и охарактеризовали анион-радикалы борил-замещенного дифосфена **4** $^{\cdot-}$  [33] экспериментально методами рентгеновской дифракции монокристалла, ЭПР и УФ/видимой спектроскопии, а также теоретически с помощью DFT-расчетов (схема 7). Последние в сочетании с результатами ЭПР показали, что спин электрона делокализован по атомам В и Р благодаря  $\pi$ -акцепторным свойствам борильных групп.

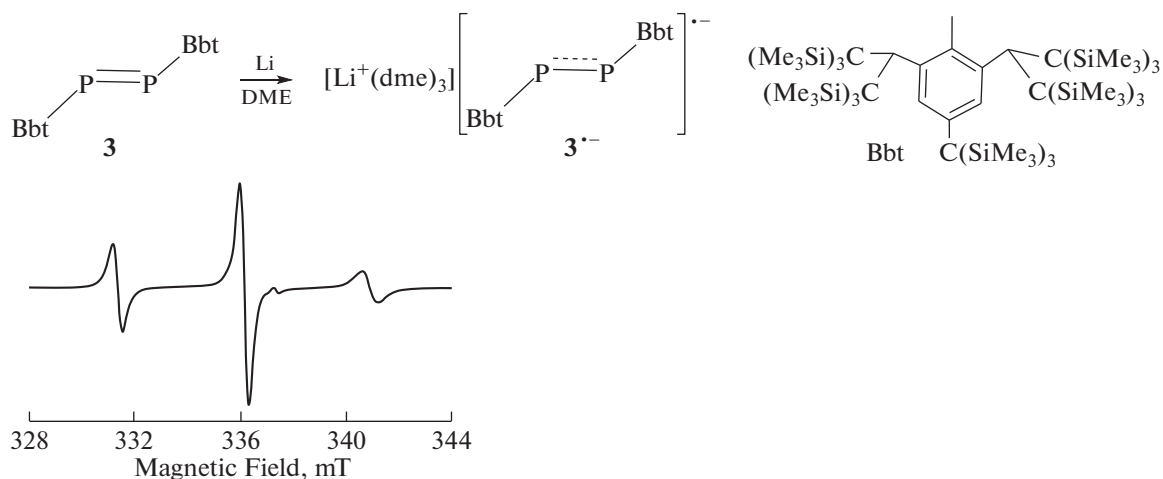


Рис. 5. Получение анион-радикала дифосфена  $3^{\bullet-}$  и его ЭПР спектр в растворе ТГФ. Copyright © 2006, American Chemical Society.

На циклической вольтамперограмме (ЦВА) борилзамещенного дифосфена **4** наблюдается обратимая волна восстановления при  $E_{1/2} = -2.24$  В. Химическое одноэлектронное восстановление **4** с помощью  $KC_8$  в присутствии или в отсутствие [2.2.2]криптанда в ТГФ при  $-30^\circ C$  приводило к образованию фиолетовых кристаллических анион-радикалов  $[4^{\bullet-}][K(THF)_2]^+$  и  $[4^{\bullet-}][K(cryptand)]^+$  с выходом 60 и 69% соответственно в виде твердых веществ (схема 7), и эти продукты были структурно охарактеризованы с помощью рентгеновской дифракции монокристалла (рис. 2). В кристалле один из двух атомов Р в  $[1^{\bullet-}][K(THF)_2]^+$  координируется с катионом калия, образуя контактную ионную пару через  $\eta^3$ - и  $\eta^6$ -взаимодействия с двумя Dip-кольцами. Напротив,  $[1^{\bullet-}][K(cryptand)]^+$  существует в виде разделенной ионной пары. Длины связи Р–Р в них составляют 2.112(9) и 2.1453(19) Å, т.е. связи длиннее, чем в нейтральном дифосфене (2.0655(17) Å), но все же короче, чем обычные одинарные связи Р–Р (около 2.2 Å) [33]. Структурные особенности этих анион-ради-

калов резко контрастируют со структурой соединения **1**, в которой обе борсодержащие плоскости принимают перпендикулярную ориентацию относительно центральной двойной связи Р=Р. Полученные данные указывают на то, что эти анион-радикалы проявляют многосвязный характер для связей Р–Р и Р–В, вероятно, из-за делокализации неспаренных электронов и анионных зарядов по фрагменту В–Р=Р–В [33].

Спектры ЭПР и поглощения в УФ/видимой области спектра четко подтвердили наличие неспаренных электронов в анион-радикалах. Оба соединения демонстрируют идентичные спектры ЭПР при комнатной температуре.

В спектре ЭПР  $[1^{\bullet-}][K(cryptand)]^+$  (рис. 6) при  $g = 2.013$  наблюдался триплетный сигнал, соответствующий двум магнитно-эквивалентным ядрам Р. Этот результат сравним с полученными ранее для анион-радикалов, производных дифосфена ( $g = 2.007-2.018$ ) [32, 37–43]. Величина сверхтонкой связи с двумя ядрами фосфора [ $a(^{31}P) = 37.3$  Гс] значительно меньше в  $[1^{\bullet-}][K(cryptand)]^+$ , чем во всех других ранее зарегистрированных устойчивых

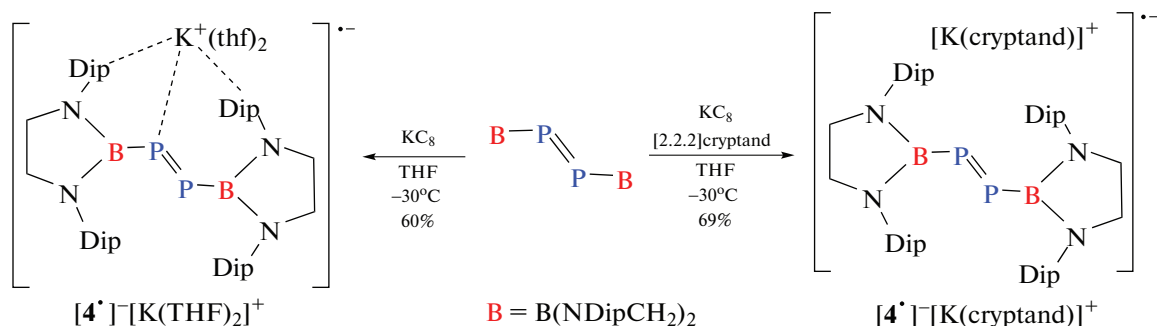
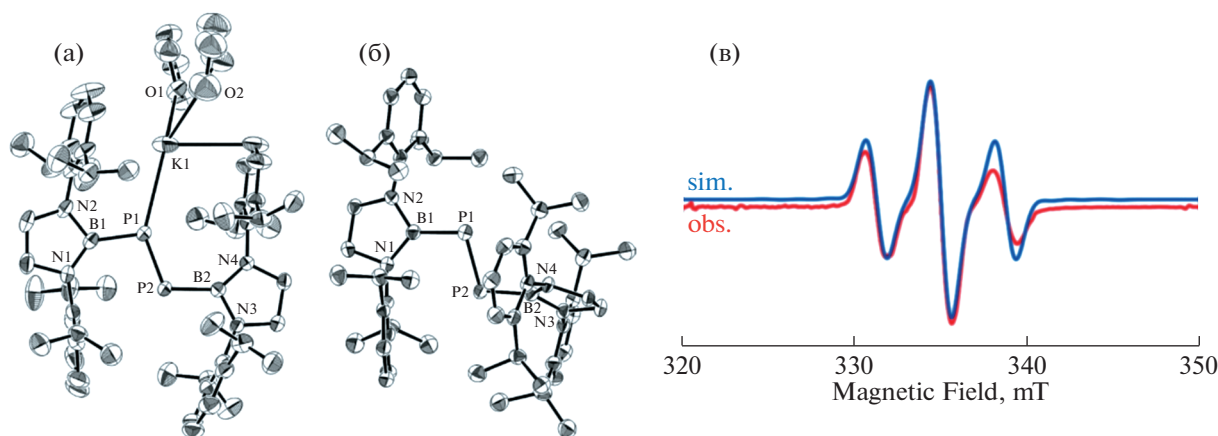


Схема 7. Синтез анион-радикалов  $[4^{\bullet-}][K(THF)_2]^+$  и  $[4^{\bullet-}][K(cryptand)]^+$  [33].





**Рис. 6.** Кристаллическая структура  $[4^{\bullet-}][K(THF)_2]^+$  (а) и  $[4^{\bullet-}][K(cryptand)]^+$  (б). ЭПР спектр  $[4^{\bullet-}][K(cryptand)]^+$  в ТГФ при 298 К (красный) и симулированный (синий) с использованием следующих параметров:  $g = 2.0125$ ,  $a(^{31}P) = 37.3$  Гс,  $a(^{10}B) = 0.7$  Гс и  $a(^{11}B) = 2.0$  Гс (в) [33]. Copyright ©Wiley 2017.

анион-радикалах дифосфена (41–55 Гс) [32, 37–43]. Включение в моделирование вклада ядер В [ $a(^{10}B) = 0.7$  Гс,  $a(^{11}B) = 2.0$  Гс] привело к близкому воспроизведению наблюдаемого спектра. Эти результаты указывают на то, что, в отличие от случая углеродзамещенных дифосфенов, электронный спин на атомах Р поглощается вакантными *p*-орбиталями атомов В [33].

Группа Ванга синтезировала две соли, содержащие дифосфорцентрированный анион-радикал  $5^{\bullet-}$  и бирадикал дианион  $5^{2-\bullet\bullet}$ , одно- и двух-электронным восстановлением инденофлуорен-мостикового дифосфаалкена **5** под действием К в присутствии 19-краун-6 и  $KC_8$  (4 эквив.) соответственно (рис. 7) [30].

Соли были охарактеризованы с помощью спектроскопии ЭПР, поглощения в УФ-видимой области, методом рентгеноструктурного анализа монокристалла. Спектроскопия ЭПР и теоретические расчеты показали, что спиновая плотность радикалов в основном приходится на атомы фосфора, а  $5^{2-\bullet\bullet}$  имеет синглетное основное состояние с открытой оболочкой. Соединения  $5^{\bullet-}$  и  $5^{2-\bullet\bullet}$  представляют собой одни из первых выделенных и структурно охарактеризованных дифосфорцентрированных анион-радикалов и дирадикал-дианионов соответственно. ЦВА исходного дифосфаалкена в ТГФ содержит один обратимый и один квазиобратимый пики при  $-1.72$  и  $-2.35$  В относительно  $Ag/AgNO_3$ .

Одноэлектронно восстановленный продукт  $[(18-c-6)K(THF)_2]^+ 5^{\bullet-}$  был получен из концентрированного раствора ТГФ при  $-20^\circ C$  в виде темно-зеленых кристаллов. Удлинение длин связей Р–С, по сравнению с нейтральным соединением **5**, можно объяснить природой этой связи. Как показано на рис. 7г, однократно занятая мо-

лекулярная орбиталь (SOMO) соединения  $5^{\bullet-}$  в основном состоит из орбиталей  $\pi^*$  (P=C) с некоторым вкладом центрального бензольного кольца. Это соответствует добавлению одного электрона на орбитали  $\pi^*$  (P=C). Распределение спиновой плотности Малликена показывает, что большая часть спиновой плотности приходится на два фосфорных центра. Анион-радикал стабилизирован резонансными структурами, как показано на схеме 7.

Спектр ЭПР раствора  $5^{\bullet-}$  при 298 К содержит триплетный сигнал, обусловленный расщеплением на двух эквивалентных ядрах  $^{31}P$  ( $g = 2.0054$ ) (рис. 8). Константа сверхтонкого взаимодействия,  $a(^{31}P) = 53.3$  Гс, находится в пределах значений для устойчивых анион-радикалов фосфора, упомянутых выше (21.0–118.7 Гс). На спектре ЭПР замороженного раствора при 110 К присутствуют линии, соответствующие анизотропным гипервзаимодействиям высокого разрешения, а  $g$ -факторы и тензоры СТВ имеют следующие значения:  $g_{||} = 2.0020$ ,  $a_{||}(^{31}P) = 135$  Гс;  $g_{\perp} = 2.0086$ ,  $a_{\perp}(^{31}P) = 20$  Гс, что указывает на то, что спиновая плотность в основном приходится на два центра атомов фосфора, что согласуется с результатом расчетов. Спектр поглощения раствора  $5^{\bullet-}$  в ТГФ в УФ-видимой области при комнатной температуре содержит одну характерную полосу при 704 нм, которую можно приписать переходу электрона  $VZMO(\beta) \rightarrow HSMO(\beta)$ , на основании DFT (TD-DFT)-расчетов.

Двухэлектронное восстановление **5** избытком  $KC_8$  в присутствии 18-с-6 приводит к образованию дианионной бирадикальной соли  $[(18-c-6)K(THF)_2]^{2+} \cdot 1^{2-\bullet\bullet}$  в виде темно-коричневых кристаллов, чрезвычайно чувствительной к влаге и кислороду воздуха. На воздухе цвет соли

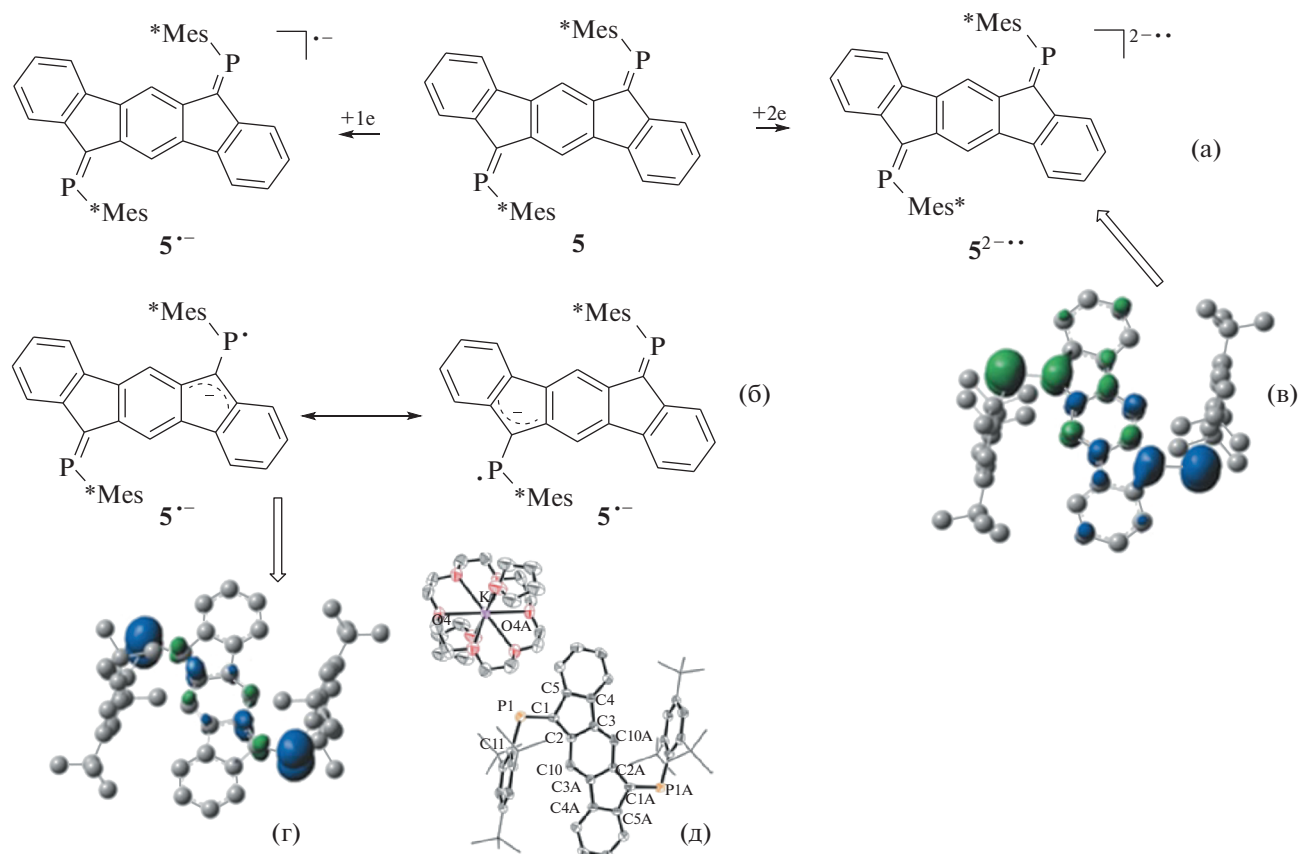


Рис. 7. Синтез анион-радикала  $5^{\bullet-}$  и бирадикал дианиона  $5^{2-\bullet\bullet}$  (а) и их молекулярно-орбитальные структуры (в) и (г); резонансная структура  $5^{\bullet-}$  (б) и ORTEP-диаграмма для  $[(18-c-6)K(THF)_2]^+ 5^{\bullet-}$  (д) [30]. Copyright © 2016, American Chemical Society.

меняется на темно-зеленый, затем пурпурный. Кристаллическая структура  $[(18-c-6)K(THF)_2]^{2+} \cdot 5^{2-\bullet\bullet}$  показана на рис. 7д. Отсутствие сигналов ЭПР, за исключением сигнала от монорадикальной примеси  $5^{\bullet-}$ , согласуется с синглетным основным состоянием  $5^{2-\bullet\bullet}$ .

Кристаллический фосфалкен-анион-радикал был получен в группе Ванга в 2014 г. [29]. Фосфалкены,  $R^iP=CR_2$ , представляют собой класс низкокоординированных фосфорорганических соединений. Широко изучался не только синтез этих соединений, но и их координационная химия, а также получение полимеров и применение материалов на их основе. Исследование окислительно-восстановительного поведения фосфалкенов в растворе позволило предположить, что при одноэлектронном окислении и восстановлении могут образовываться катион-радикалы и анионы соответственно, поскольку эти редокс-процессы часто обратимы.

Так, на ЦВА фосфалкена **6** наблюдается один пик, соответствующий квазиобратимому одноэлектронному восстановлению при  $E_{1/2} = -1.00$  В

относительно НКЭ [29]. При одноэлектронном восстановлении калием или литием в растворе ТГФ или ДМЭ **6** превращается в фиолетовые соли анион-радикалов  $[K(THF)_3]^+ 6^{\bullet-}$  и  $[Li(DME)_3]^+ 6^{\bullet-}$  с умеренными выходами (рис. 9а). Продукты были изучены методами рентгеновской дифракции монокристалла, спектроскопии ЭПР и спектроскопии поглощения в УФ-видимой области спектра в сочетании с DFT-расчетами. Оба анион-радикала  $6^{\bullet-}$  имеют V-образную геометрию (рис. 9в, г) [29].

Ароматизацию фульвена можно отнести к резонансным структурам, как показано на рис. 9б, с заметным вкладом левой структуры, т.е. фосфинильного радикала, несущего анионный фульвен [29]. Это подтверждается распределением спиновой плотности Малликена, поскольку в значительной степени она приходится на фосфор (0.594) с небольшим вкладом соседнего атома углерода фульвена (0.108).

Экспериментальные спектры ЭПР хорошо согласуются с расчетами DFT спиновой плотности. Спектр ЭПР раствора  $[K(THF)_3]^+ 6^{\bullet-}$  при 273 К содержит дублетный сигнал ( $g = 2.0062$ ) из-за расщепления ядром  $^{31}P$  (рис. 10а). Константа сверх-

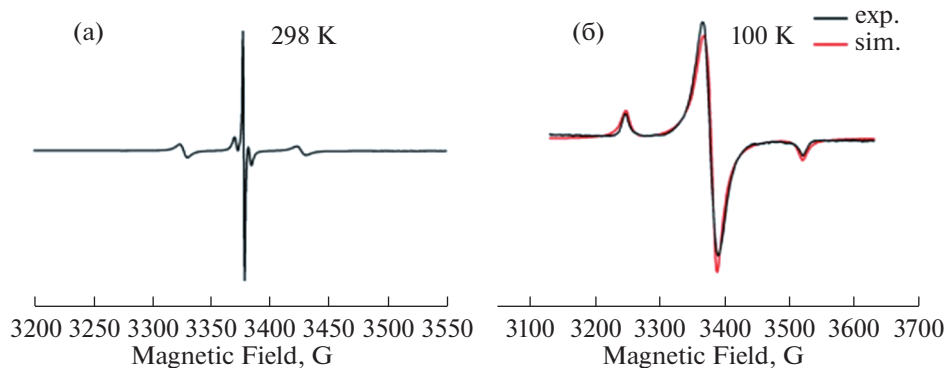


Рис. 8. Спектры ЭПР [(18-с-6)K(THF)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>5<sup>•-</sup> в ТГФ при 298 (а) и 110 К (б). Смоделированный спектр выделен красным цветом [30]. Copyright © 2016, American Chemical Society.

тонкого взаимодействия,  $a(^{31}\text{P}) = 80.4$  Гс, находится в пределах диапазона для вышеупомянутых анион-радикалов фосфора (21.0–118.7 Гс) [32, 42]. Сигналы спектра ЭПР [K(THF)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>6<sup>•-</sup> указывают на наличие анизотропных гиперсвязей высокого разрешения в замороженном растворе при 110 К (рис. 10б).  $g$ -Факторы и тензоры СТВ определены следующим образом:  $g_{\parallel} = 2.0045$ ,  $a_{\parallel}(^{31}\text{P}) = 211$  Гс,  $g_{\perp} = 2.0087$  и  $a_{\perp}(^{31}\text{P}) = 10.2$  Гс. На основании сравнения с СТВ атомарного фосфора 51.09 и 1.62% спинов локализованы на  $3p(\text{P})$  и  $3s(\text{P})$ -орбиталях в [K(THF)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>6<sup>•-</sup> соответственно.  $g$ -Факторы и тензоры СТВ [Li(DME)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>6<sup>•-</sup> ( $g = 2.0062$ ,  $a = 79.3$  Гс в растворе;  $g_{\parallel} = 2.0038$ ,  $a_{\parallel}(^{31}\text{P}) = 211.5$  Гс,  $g_{\perp} = 2.0091$ ,  $a_{\perp}(^{31}\text{P}) = 8.9$  Гс в замороженном растворе (рис. 10г)] аналогичны [K(THF)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>6<sup>•-</sup>. Приведенные результаты ЭПР-спектроскопии показывают, что неспаренный электрон в значительной степени локализован на атомах фосфора в обеих солях [29].

### III. КАТИОН-РАДИКАЛЫ

Фосфор-центрированные катион-радикалы исследованы лучше, чем анион-радикалы, как стабильные структуры, так и интермедиаты практически значимых реакций. Электрохимическое генерирование катион-радикалов фосфорорганических соединений и фиксирование их методом ЭПР впервые были описаны еще в 70-х годах [44, 45].

Спектр ЭПР вторичного димерного катион-радикала был зарегистрирован Робертсом при анодном окислении триэтилфосфина в стандартной кварцевой ячейке на платиновом электроде в среде смешанного растворителя бутиронитрил–пропионитрил (70 : 30 об. %) на фоне  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  при 193 К [44] (схема 8).

Спектр состоит из  $3 \times 3$  линий СТВ, обусловленных взаимодействием неспаренного электрона с двумя эквивалентными ядрами фосфора ( $a^{\text{P}} = 468.8$  Э) и 12 эквивалентными протонами ( $a^{\text{H}} = 3.6$  Э);  $g$ -фактор равен 2.0032. В присутствии 3,3-диметил-2-трет-бутилбутена-1 ( $\sim 0.1$  моль л<sup>-1</sup>) спектр ЭПР димерного катион-радикала частично или полностью заменяется спектром аддукта (схема 9). Этот спектр характеризуется следующими параметрами:  $g$ -фактор 2.0025,  $a^{\text{P}} = 89.5$  Э,  $a^{\text{H}}(2\text{H } \beta) = 13.3$  Э.

С целью понизить реакционную способность первичных катион-радикалов третичных фосфинов предпринимались попытки подвергнуть анодному окислению различные замещенные ароматические фосфины [46–48]. Предполагалось, что объемные лиганды при атоме фосфора и блокировка возможных реакционных центров в бензольных кольцах позволяют при подходящих условиях электрохимического генерирования накопить в растворе определяемые методом ЭПР количества первичных катион-радикалов. Электрохимическое окисление тримезитилфосфина, три-*n*-анизилфосфина, три-*n*-толилфосфина [47, 48] на платиновом электроде в растворе MeCN на

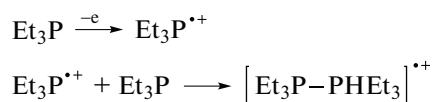


Схема 8. Генерирование димерного катион-радикала окислением Et<sub>3</sub>P [44].

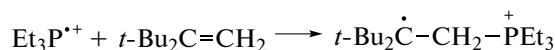


Схема 9. Реакция Et<sub>3</sub>P<sup>•+</sup> с алкеном [44].

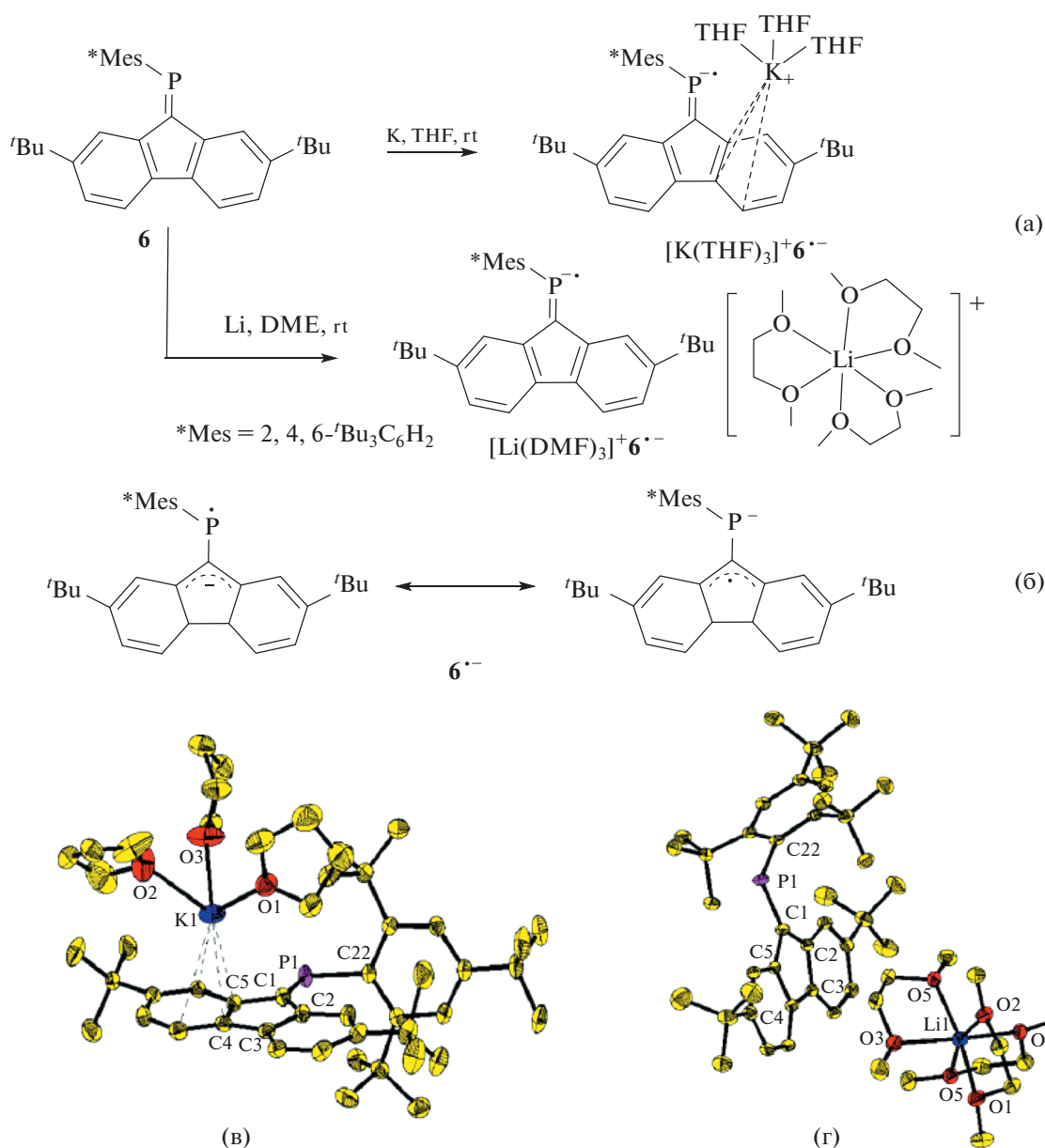


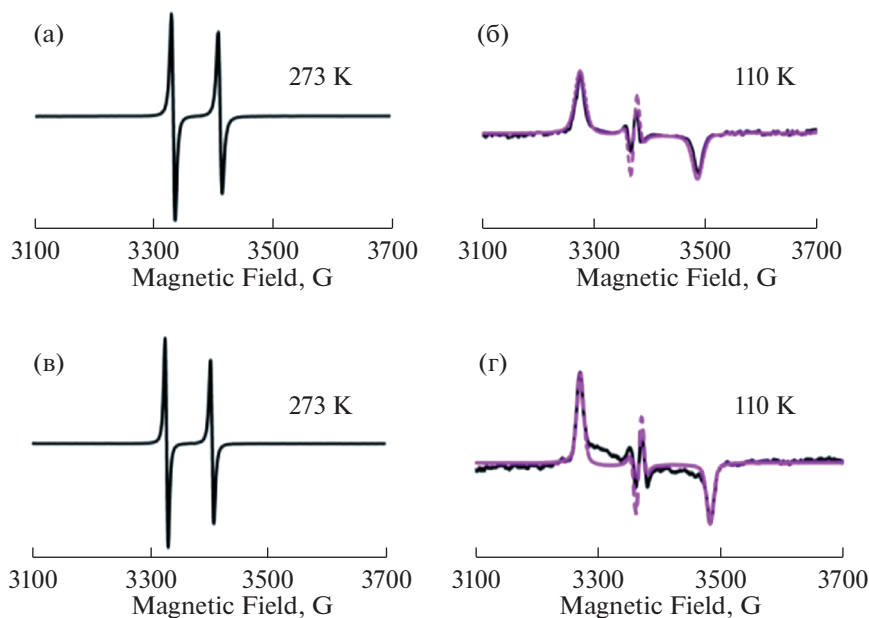
Рис. 9. Реакции восстановления **6** калием или литием (а). Резонансная структура  $6^{\bullet-}$  (б). Структуры  $[K(THF)_3]^+6^{\bullet-}$  (в) и  $[Li(DME)_3]^+6^{\bullet-}$  (г) [29]. Copyright © 2014, American Chemical Society.

фоне NaClO<sub>4</sub> обратимо, в области потенциалов первой анодной волны зарегистрирован ток восстановления образующегося продукта. Катион-радикалы тримезитилфосфина окрашивают раствор в ярко-розовый цвет и весьма стабильны. Спектр ЭПР жидкого раствора состоит из двух линий и характеризуется следующими параметрами: *g*-фактор 2.0047, *a*<sup>P</sup> = 240 Э [47, 48]. Значительная константа СТВ от ядра <sup>31</sup>P позволяет предположить локализацию неспаренного электрона на σ-орбитали атома фосфора. Высокие значения спиновой плотности на *p*-орбитали

подтверждают образование соответствующих катион-радикалов [47].

Реакционная способность электрофильного катион-радикала обусловлена локализацией спиновой и зарядовой плотности на атоме фосфора. В “сухом” ацетонитриле при анодном окислении трифенилфосфина [49] образуется предположительно димерный катион (подобно тому, как происходит анодное сочетание ароматических сульфидов) (схема 10).

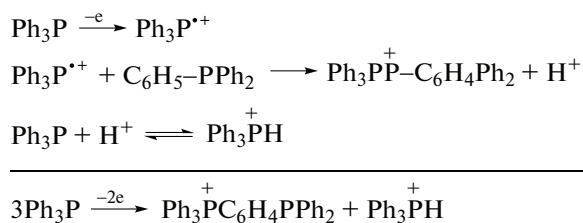
Потенциалы полуволн окисления производных фосфора (III), в том числе третичных, вто-



**Рис. 10.** Экспериментальный (черный) и смоделированный (розовый) спектры ЭПР  $1 \times 10^{-3}$  М растворов  $[K(THF)_3]^+6^{\bullet-}$  (а, б) и  $[Li(DME)_3]^+6^{\bullet-}$  (в, г) в ТГФ при 273 и 110 К [29]. Copyright © 2014, American Chemical Society.

ричных фосфинов и эфиров кислот фосфора (III) приведены в табл. 2. Анодное окисление эфиров кислот фосфора (III) протекает при более положительных потенциалах, чем окисление третичных фосфинов. На платиновом [50] и стеклоуглеродном [51] анодах в MeCN триалкилфосфиты и диэтилфенилфосфонит характеризуются необратимыми четко выраженными волнами окисления (табл. 2), предельный ток которых ниже соответствующего переносу одного электрона ( $n_{\text{каж}} = 0.6-0.7$ ). Первичной стадией окисления является отрыв электрона от фосфита с образованием неустойчивого интермедиата – катион-радикала. Последующие реакции алкилирования фосфита с образованием катиона квазифосфония и его дезалкилирования приводят в конечном счете к алкилфосфонату. Для  $R = Bu$  [50] выход дибутилбутилфосфоната составляет примерно 30%. Диалкилфосфит образуется в реакции гидролиза  $(RO)_3P$  остаточной водой [51].

Попытки электрохимическим окислением в ЭПР-ячейке получить катион-радикалы эфиров



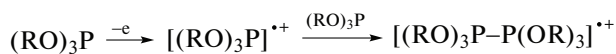
**Схема 10.** Окисление  $Ph_3P$ .

кислот фосфора (III) [44, 45] привели к тому, что при пониженных температурах удалось зарегистрировать спектры ЭПР димерных катион-радикалов (табл. 3). Их образование описывается схемой 11.

Анализ спектров ЭПР показывает, что неспаренный электрон в димерном катион-радикале занимает симметричную разрыхляющую молекулярную орбиталь, образованную преимущественно 3s- и 3p-атомными орбиталями фосфора. Детальный анализ пространственного строения катион-радикалов и влияния химического строения окружения атома фосфора на константу расщепления можно найти в оригинальной работе [44].

Подобно катион-радикалам третичных фосфинов, использование электрофильных свойств которых привело к определенным достижениям в области электросинтеза, промежуточные катион-радикалы эфиров кислот фосфора (III) обладают высокой реакционной способностью, поэтому также были успешно вовлечены в различного рода последующие химические реакции, и некоторые из них будут проанализированы в следующих разделах обзора.

Успехи в синтезе стабильных во времени катион-радикалов производных фосфора также связаны с применением стерически объемных заме-



**Схема 11.** Окисление  $(RO)_3P$ .

**Таблица 2.** Потенциалы полуволн окисления производных фосфора (III) в ацетонитриле на платиновом электроде на фоне NaClO<sub>4</sub> (э.с. – Ag/Ag<sup>+</sup>)

Фосфорорганические соединения P <sup>III</sup>	$E_{1/2}$ , В	$E_{ра}$ , В	Ссылка
Ph <sub>3</sub> P		0.83	[49]
Ph <sub>3</sub> P	0.95		[46]
Ph <sub>3</sub> P	1.00		[52]
( <i>n</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> P	0.80		[46]
( <i>n</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> P	0.55		[46]
( <i>n</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PPh	0.64		[53]
(Me <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> P	0.38		[46]
<i>m</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> PPh <sub>2</sub>	0.94		[53]
<i>n</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> PPh <sub>2</sub>	1.14		[53]
Ph <sub>2</sub> PBz <sup>б</sup>	0.99		[52] <sup>а</sup>
Ph <sub>2</sub> P(α-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> )	0.98		[52] <sup>а</sup>
Ph <sub>2</sub> PMe	0.955		[52] <sup>а</sup>
Ph <sub>2</sub> PEt	0.935		[52] <sup>а</sup>
PhPEt <sub>2</sub>	0.890		[53]
PhP( <i>i</i> -Pr) <sub>2</sub>	0.80		[53]
PhPBu <sub>2</sub>	0.84		[53]
Et <sub>3</sub> P	0.885		[52] <sup>а</sup>
Pr <sub>3</sub> P	0.880		[52] <sup>а</sup>
Bu <sub>3</sub> P	0.880		[52] <sup>а</sup>
Bu <sub>3</sub> P	0.90		[54]
(NCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> P	1.27		[53]
(MeO) <sub>3</sub> P		1.64	[50]
(EtO) <sub>3</sub> P		1.57	[51]
	1.60		[50]
( <i>i</i> -PrO) <sub>3</sub> P	–	1.45	[51]
(BuO) <sub>3</sub> P	1.56	–	[50]
(EtO) <sub>2</sub> PPh	1.20	–	[50]
(EtO) <sub>2</sub> PONa	0.65		[55]
( <i>i</i> -PrO) <sub>2</sub> PONa	0.61		[55]
(PrO) <sub>2</sub> PONa	0.63		[55]
(BuO) <sub>2</sub> PONa	0.63		[55]
Ph <sub>2</sub> PH	0.990		[52] <sup>а</sup>
Ph <sub>2</sub> PH	0.86		[56]
BuPhPH	0.915		[52] <sup>а</sup>
Et <sub>2</sub> PH	0.845		[52] <sup>а</sup>
Et <sub>2</sub> PH	0.940		[56]
( <i>n</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PH	0.930		[56]
( <i>n</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PH	0.79		[56]

<sup>а</sup> В работе [52] рабочий электрод – угольно-пастовый или ртутный капельный, э.с. – НКЭ. <sup>б</sup> Bz – benzyl.

стителеей. Так, использовав объемные карбеновые лиганды, в 2010 г. группа Бертрана выделила стабильные катион-радикалы фосфора **7–10** (схема 12) [57–59]. Ванг и соавт. получили и кристаллографически охарактеризовали катион-радикал фосфора **11** [60], а Гадвал описал *N*-гетероциклический олефин (NHO) на платформе катион-радикала P2 **12** [61]. Группы Стефана и Ванга синтезировали и описали выделяемые и кристаллизуемые триарилфосфиновые катион-радикалы **13** [62, 63] и **14** [64] соответственно. Группа Ванга продемонстрировала возможность выделения катион-радикалов тетраарилдифосфина, циклотетрафосфина и циклодифосфазана **15–17** [65, 66]. В близкой по идее работе Шульца показан синтез четырехчленных фосфорсодержащих катион-радикалов **18** (схема 12) [67]. Недавно была синтезирована стабильная при комнатной температуре в кристаллической форме соль β-дистонного катион-радикала **19** на основе дикарбондифосфида **19<sup>•+</sup>** (BARF) (BARF = {B[3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]<sub>4</sub>}<sup>-</sup> [68] (схема 12).

Бертран и соавт. показали, что одноэлектронное окисление фосфаалкена, полученного из циклического (алкил)(амино)карбена, при добавлении Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>B<sup>-</sup> привело к образованию фосфор-центрированного катион-радикала, который неопределенно долго стабилен как в растворе, так и в твердом состоянии, что позволило провести его рентгеноструктурное исследование [57]. Катион-радикал **9<sup>•+</sup>** был выделен в виде порошка темно-коричневого цвета с выходом 38% (рис. 11а). Это соединение можно рассматривать как фосфинильный радикал с катионным заместителем или, альтернативно, как стабилизированный карбеном фосфениумильный радикал (карбен-RP<sup>•+</sup>).

В твердом состоянии катион-радикал **9<sup>•+</sup>** принимает V-образную геометрию с углом N2–P1–C1, равным 107.3° (рис. 11б). Связи P1–C1 (1.81 Å) и P1–N2 (1.68 Å) в **9<sup>•+</sup>** значительно длиннее и короче соответственно, чем соответствующие длины в прекурсор **9** (1.74 и 1.77 Å). Эти данные согласуются с ожидаемыми для фосфинильного радикала с катионным заместителем.

В спектре ЭПР **9<sup>•+</sup>** во фторбензоле при комнатной температуре зарегистрирован дублет мультиплетов (*g* = 2.007), причиной появления которого является высокое значение константы сверхтонкого взаимодействия с ядром фосфора [*a*(<sup>31</sup>P) = 99 Гс] и малого значения константы с одним или двумя ядрами азота [*a*(<sup>14</sup>N) ≈ 4 Гс] (рис. 11в). Константа сверхтонкого взаимодействия с атомом P сравнима с наблюдаемой для фосфинильных радикалов, у которых нечетный электрон находится преимущественно на валентной 3*p*(P)-орбитали. Спектр ЭПР замороженного

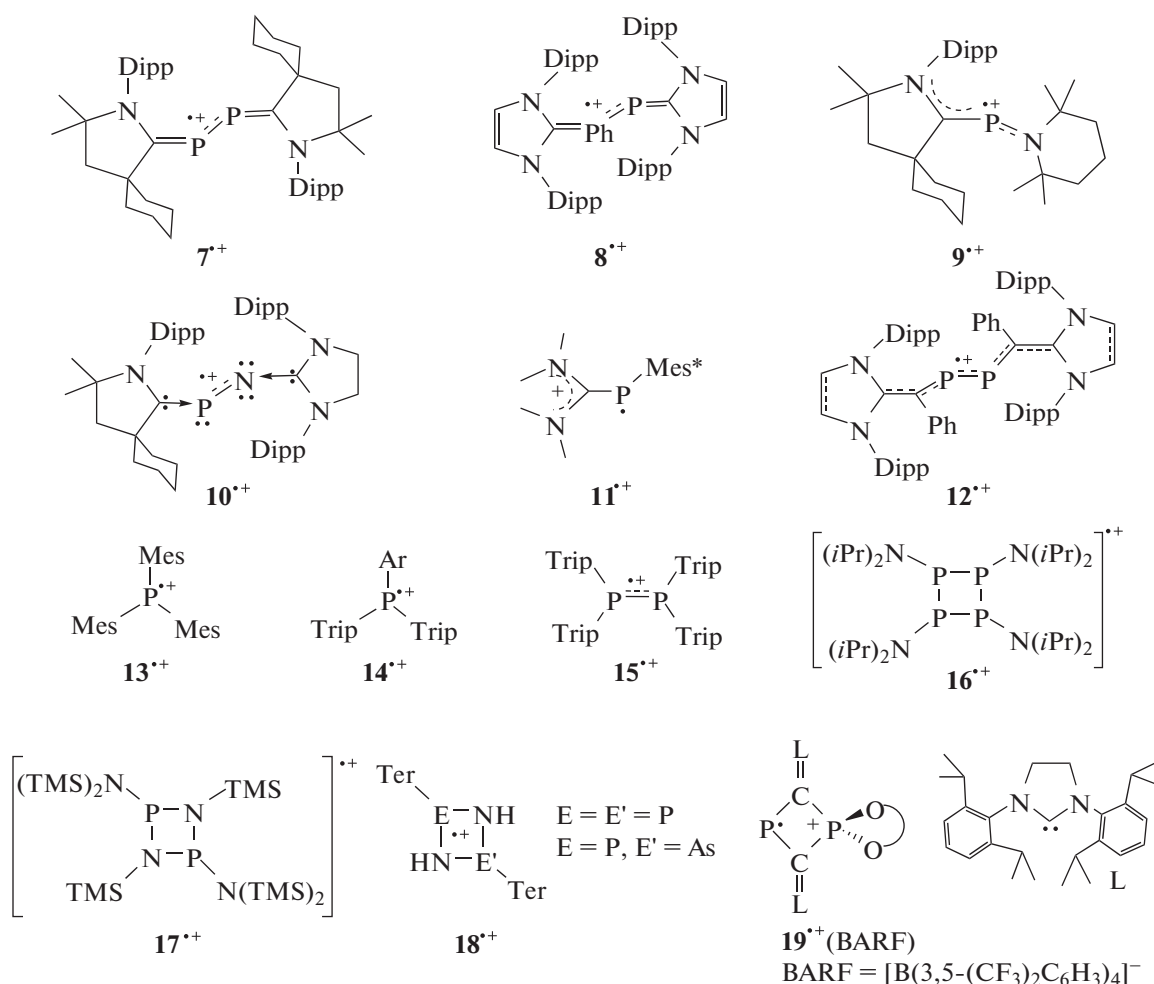
**Таблица 3.** Параметры спектров ЭПР электрохимически генерированных димерных катион-радикалов эфиров кислот фосфора

Эфир	Катион-радикал	<i>T</i> , К	<i>g</i> -фактор	<i>a</i> <sup>P</sup> , Э
(MeO) <sub>3</sub> P	[(MeO) <sub>3</sub> P–P(OMe) <sub>3</sub> ] <sup>•+</sup>	179	2.0015	676
(EtO) <sub>3</sub> P	[(EtO) <sub>3</sub> P–P(OEt) <sub>3</sub> ] <sup>•+</sup>	224	2.0017	670.6
(EtO) <sub>2</sub> PPh	[(EtO) <sub>2</sub> PhP–PPh(OEt) <sub>2</sub> ] <sup>•+</sup>	183	2.002	540
(EtO)PEt <sub>2</sub>	[(EtO)Et <sub>2</sub> P–PEt <sub>2</sub> (OEt)] <sup>•+</sup>	210	2.002	482
(EtO) <sub>2</sub> PNMe <sub>2</sub>	[(EtO) <sub>2</sub> (NMe <sub>2</sub> )P–(NMe <sub>2</sub> )(OEt) <sub>2</sub> ] <sup>•+</sup>	183	2.0017	600

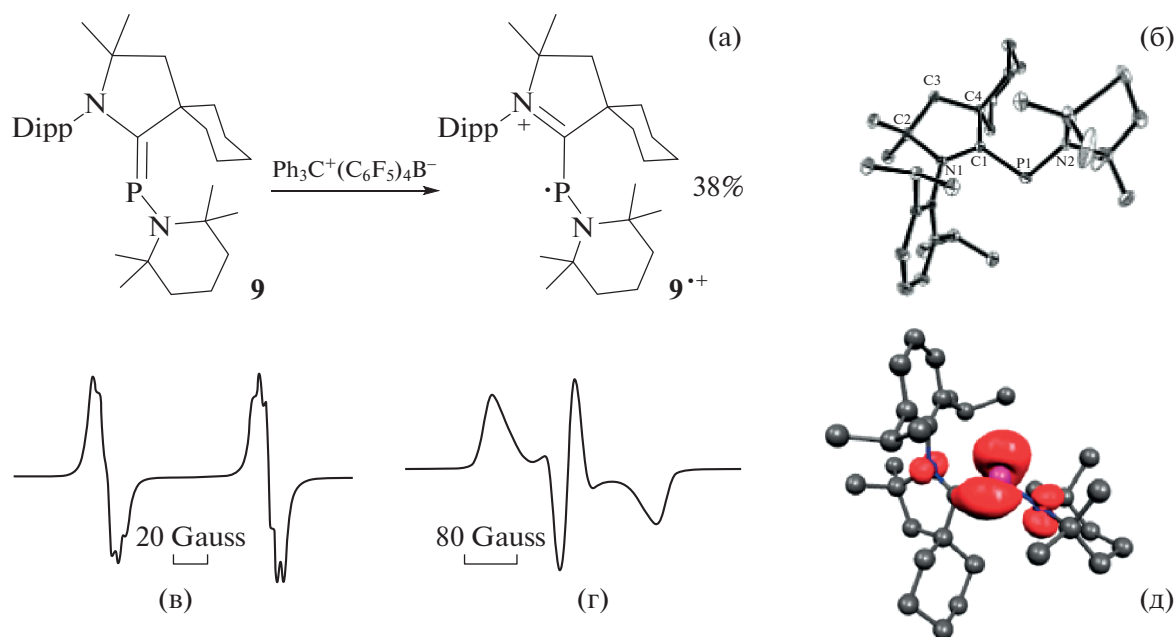
раствора **9**<sup>•+</sup> во фторбензоле при 100 К также был измерен и симулирован, что позволило определить основные значения тензора сверхтонкой связи фосфора [*a*<sub>xx</sub>(P) = *a*<sub>yy</sub>(P) = 23 Гс и *a*<sub>zz</sub>(P) = 247 Гс, *g*<sub>xx</sub> = *g*<sub>yy</sub> = 2.009 и *g*<sub>zz</sub> = 2.018]. Эти значения предполагают, что ~57 и ~2% неспаренных электронов локализованы на 3*p*- и 3*s*-орбиталях фосфора соответственно. Стабильность фосфи-

нильного радикала **9**<sup>•+</sup> частично обусловлена стерическими факторами, но также, что более важно, наличием катионного заместителя. Он предотвращает димеризацию, наблюдаемую для других фосфинильных радикалов, за счет электростатического отталкивания.

Позже Бетран показал [58], что P2-фрагмент, закрытый двумя объемными синглетными силь-



**Схема 12.** Примеры кристаллографически охарактеризованных катион-радикалов фосфора.



**Рис. 11.** Синтез и структура  $9^{\bullet+}$  (а, б). Спектры ЭПР  $9^{\bullet+}$  в растворе фторбензола при 298 К (в) и в замороженном растворе при 100 К (г). Спиновая плотность для  $9^{\bullet+}$ , рассчитанная на уровне (U)M05-2X/def2-SVP (д). Поверхности красного цвета соответствуют областям избытка плотности  $\alpha$  [57]. Copyright © 2010, American Chemical Society.

но электронодонорными карбенами (двухкоординированные соединения углерода только с шестью валентными электронами), может одноэлектронно окисляться, давая катион-радикалы, стабильные при комнатной температуре. Кроме того, когда используются N-гетероциклические карбены, также может быть осуществлено двухэлектронное окисление с образованием соответствующего стабильного дикатионного дифосфена, который следует рассматривать как  $P_2^{2+}$  фрагмент, координированный двумя карбенами.

2,3-дифосфабутадиен прекурсор был получен из белого фосфора ( $P_4$ ) по реакции с циклическим (алкил)(амино)карбеном **7** (рис. 12а), а родственное соединение – восстановлением аддукта  $(NHC)–PCl_3$  **8** калиевым графитом (рис. 12б). Затем электронно насыщенные прекурсоры легко подвергаются окислению. ЦВА раствора **7** в тетрагидрофуране (ТГФ) показала обратимое одноэлектронное окисление при очень низких потенциалах:  $E_{1/2} = -0.536$  В отн.  $Fc^+/Fc$  (рис. 12в). Химическим синтезом с использованием  $Ph_3C^+B(C_6F_5)_4^-$  в качестве окислителя с количественным выходом получен катион-радикал  $7^{\bullet+}$  в виде микрокристаллического порошка, нестабильного на воздухе.

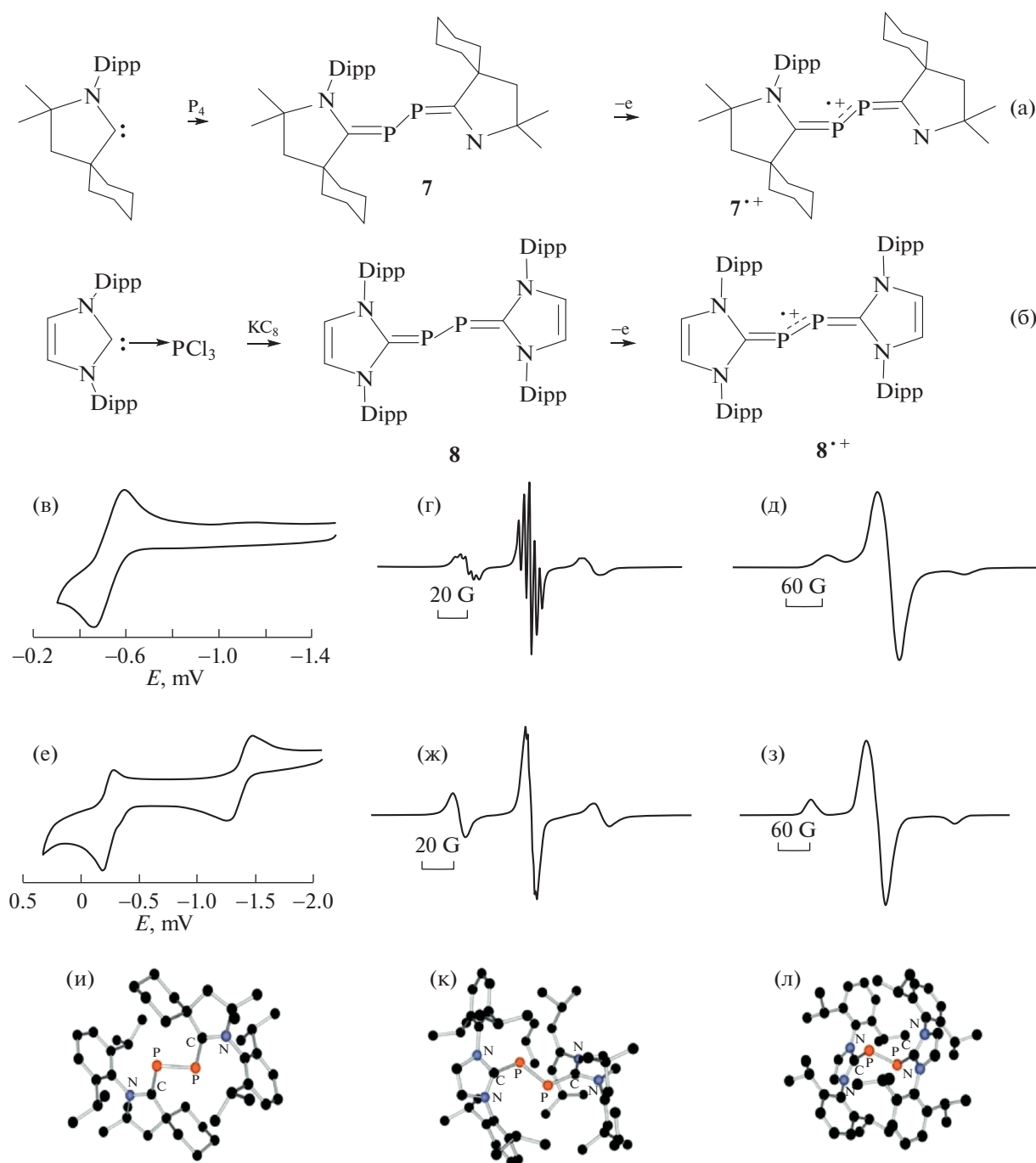
На спектре ЭПР раствора  $7^{\bullet+}$  во фторбензоле при комнатной температуре наблюдается триплет квинтетов ( $g = 2.009$ ) за счет большого спаривания с двумя эквивалентными ядрами фосфора [ $a(^{31}P) = \geq 42$  Гс] и малого взаимодействия с двумя

ядрами азота [ $a(^{14}N) = 3$  Гс] (рис. 12г). Для определения анизотропных констант связи был записан спектр ЭПР замороженного раствора фторбензола при 100 К (рис. 12д). Моделирование спектра показало, что тензоры выровнены и демонстрируют осевую симметрию, согласующуюся с  $\pi^*$ -геометрией однозаполненной молекулярной орбитали (SOMO, англ. *singly occupied molecular orbital*). Эти особенности сравнимы с наблюдаемыми для анион-радикалов, полученных восстановлением дифосфенов [69].

Можно получить не только катион-радикал  $8^{\bullet+}$ , но и дикатион  $8^{2+}$ . Согласно данным ЦВА (рис. 12е) раствора **8** в ТГФ, происходит два обратимых окисления: первое при гораздо более низком потенциале  $E_{1/2} = -1.408$  В отн.  $Fc^+/Fc$ , чем у **7** ( $\Delta E_{1/2} = 0.872$  В), и второе – при  $E_{1/2} = -0.178$  В.

Неудивительно, что химическое окисление **8** с использованием  $Ph_3C^+B(C_6F_5)_4^-$  легко протекает с количественным образованием катион-радикала  $8^{\bullet+}$ , выделенного в виде темно-красных кристаллов. Спектр ЭПР фторбензольного раствора  $8^{\bullet+}$  при комнатной температуре представляет собой широкий триплет ( $g \approx 2.008$ ): константа СТВ с атомом фосфора [ $a(^{31}P) = 44$  Гс] сравнима с константой для  $7^{\bullet+}$ , но расщепление от четырех атомов азота намного меньше и не разрешено (рис. 12ж). Спектр ЭПР замороженного раствора фторбензола при 100 К (рис. 12з) также подобен спектру  $7^{\bullet+}$ , с  $a_z(^{31}P) = 136$  Гс. Кристаллическая структура  $8^{\bullet+}$





**Рис. 12.** Получение бис(карбен)—P<sub>2</sub>-аддуктов **7** (а) и **8** (б), их электрохимическое поведение (в) и (е) и ЭПР спектры соответствующих катион-радикалов **7<sup>•+</sup>** и **8<sup>•+</sup>** (г), (д), (ж), (з); кристаллическая структура **7<sup>•+</sup>** (и), **8<sup>•+</sup>** (к) и **8<sup>2+</sup>** (л) [58].

очень похожа на структуру **7<sup>•+</sup>** с немного более длинными связями P—C (рис. 12и,к).

При использовании двух эквивалентов Fc<sup>+</sup>TfO<sup>-</sup> двухэлектронное окисление **8** происходило при комнатной температуре в ТГФ с образованием дикатиона **8<sup>2+</sup>** в виде бледно-желтого порошка (выход 42%, рис. 12л).

Спиновая плотность в **7<sup>•+</sup>** распределена между атомами фосфора (0.27e при каждом P) и атомами азота лигандов, хотя и в меньшей степени (0.14e при каждом N). Напротив, неспаренный электрон в **8<sup>•+</sup>** локализован почти исключительно у фосфора (0.33e и 0.44e), а у любых других атомов спиновая плотность составляет менее 0.07e.

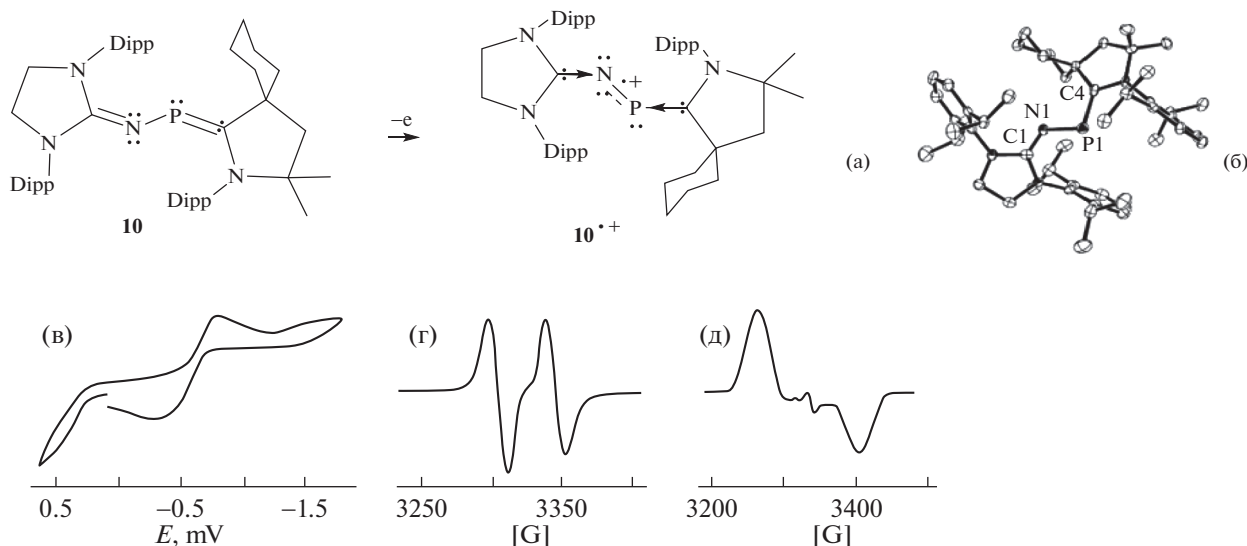


Рис. 13. Прекурсор **10** катион-радикала, его окисление в  $10^{\bullet+}$  (а), структура  $10^{\bullet+}$  (б). ЦВА **10** (в). ЭПР  $10^{\bullet+}$  (г, д) [59]. Copyright © Wiley 2010.

Эти результаты расчетов хорошо согласуются с наблюдаемыми спектрами ЭПР.

В группе Бертрана также был синтезирован и впервые выделен катион-радикал мононитрида фосфора, стабилизированный двумя карбенами  $10^{\bullet+}$  (рис. 13а,б) [59]. Использовали одноэлектронное окисление **10** под действием  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  в атмосфере аргона.

Прекурсор **10** одноэлектронно окисляется при  $E_{1/2} = -0.51$  В отн.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  (рис. 13в).

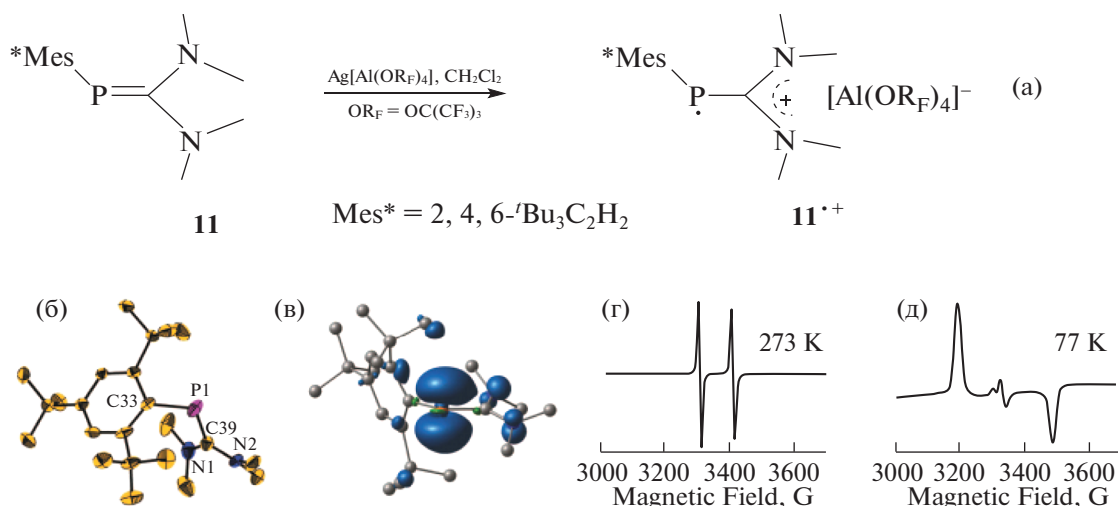
Спектр ЭПР фторбензольного раствора  $10^{\bullet+}$  содержит дублет благодаря большому расщеплению на фосфоре [ $g = 2.0048$ ;  $a(^{31}\text{P}) = 44$  Гс (рис. 13г)], что сравнимо с константой связи, обнаруженной в катион-радикалах  $\text{C}_1^+$  [ $a(^{31}\text{P}) = 42\text{--}44$  Гс]. Однако относительно небольшое распределение спиновой плотности на центральный атом азота указывает на то, что связи с атомом азота не наблюдаются. Для определения константы анизотропной связи был записан спектр ЭПР замороженного раствора  $10^{\bullet+}$  во фторбензоле при 100 К (рис. 13д), который согласуется с  $\pi^*$ -геометрией SOMO:  $a_z(^{31}\text{P}) = 143$  Гс,  $a_x(^{31}\text{P}) = -10$  Гс и  $a_y(^{31}\text{P}) \approx 0$ ;  $g_z = 2.0028$ ,  $g_x = 2.0052$ ,  $g_y = 2.0087$ . Эти параметры также сравнимы с теми, которые получены для катион-радикалов  $\text{C}_1^+$ . Подобно прекурзору **10**, катион-радикал  $10^{\bullet+}$  имеет почти плоскую транс-зогнутую структуру [59].

Группа Ванга описала два катион-радикала фосфаалкенов  $11^{\bullet+}$  и  $20^{\bullet+}$  (рис. 14 и 15) [60], которые были получены из соответствующих прекурсоров под действием  $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$  или  $\text{NO}[\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$  (где

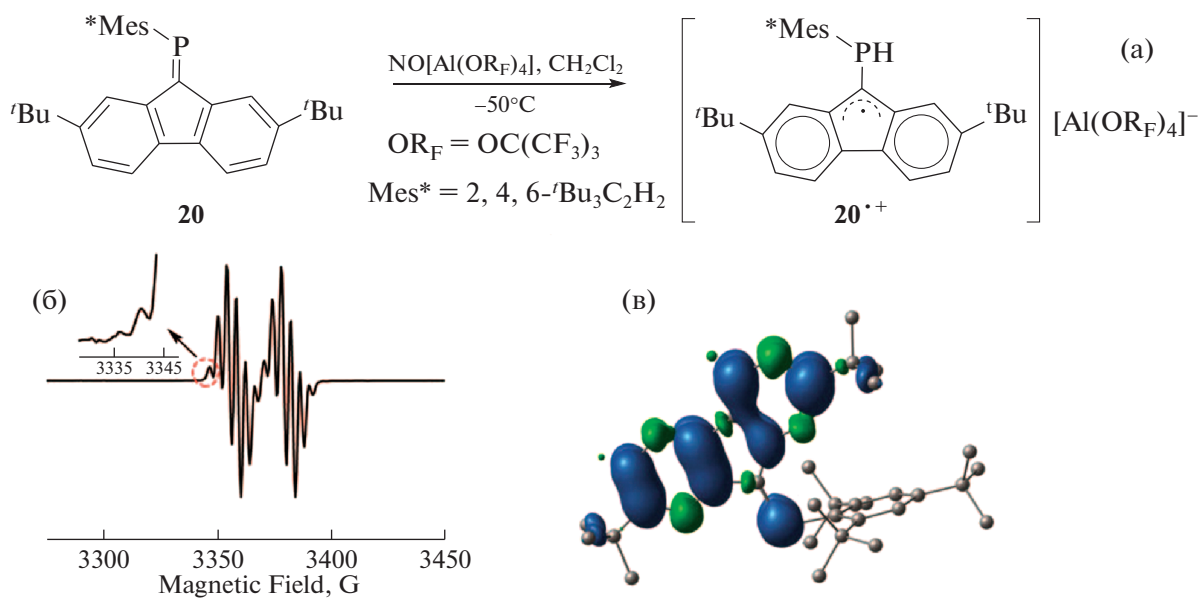
$\text{OR}_F = \text{OC}(\text{CF}_3)_3$ ) в качестве окислителей. Катион-радикалы:  $11^{\bullet+}$  стабилен в твердом состоянии и структурно охарактеризован;  $20^{\bullet+}$  сохранялся только в растворе;  $11^{\bullet+}$  описан как радикал с центром на фосфоре, а  $20^{\bullet+}$  — как делокализованный радикал с небольшим вкладом фосфора.

В спектре ЭПР раствора  $11^{\bullet+}$  при 273 К наблюдается дублетный сигнал ( $g = 2.0074$ ), обусловленный расщеплением на ядре  $^{31}\text{P}$  (рис. 14г). Константа сверхтонкого взаимодействия,  $a(^{31}\text{P}) = 101.6$  Гс, находится в диапазоне, соответствующем стабильным катион-радикалам фосфора (42–263 Гс) (табл. 4). ЭПР-сигналы  $11^{\bullet+} \cdot [\text{Al}(\text{OR}_F)_4]^-$  демонстрируют анизотропные гипер-расщепления с высоким разрешением в замороженном растворе  $\text{CH}_3\text{CN}$  при 77 К (рис. 14д).  $g$ -Факторы и тензоры СТВ следующие:  $g_{\parallel} = 2.0062$ ,  $a_{\parallel}(^{31}\text{P}) = 295.3$  Гс,  $g_{\perp} = 2.0182$ ,  $a_{\perp}(^{31}\text{P}) = 27.4$  Гс [60]. Отношения изотропных и анизотропных сверхтонких констант между радикалами и атомами фосфора предполагают, что 68.2 и 2.46% спинов локализованы на орбиталях  $3p(\text{P})$  и  $3s(\text{P})$  в  $11^{\bullet+}$  соответственно.

Спектр ЭПР катион-радикала  $20^{\bullet+}$  снимали в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при 273 К ( $g = 1.9008$ ,  $a(^{31}\text{P}) = 23.9$  Гс,  $a(^1\text{H}) = 4.2$  Гс) (рис. 15б). Данные показывают, что сверхтонкое взаимодействие  $^{31}\text{P}$  значительно меньше, чем у традиционных локализованных радикалов фосфора (табл. 4) и  $11^{\bullet+}$ , что указывает на значительную степень делокализации спиновой плотности. Это подтверждается DFT-расчетом для  $20^{\bullet+}$ , который предсказал, что спиновая плотность делокализована на фосфоре (9.7%) и флуореновой группе (рис. 15в) [60].



**Рис. 14.** Реакция окисления **11** под действием  $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$  ( $\text{OR}_F = \text{OC}(\text{CF}_3)_3$ ) (а). Структура  $\mathbf{11}^{\cdot+}[\text{Al}(\text{OR}_F)_4]^-$  (б) и (в) и его ЭПР-спектры в растворах  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при 273 К (г) и  $\text{CH}_3\text{CN}$ , замороженном при 77 К (д) [60]. Copyright ©2015 Royal Society of Chemistry.



**Рис. 15.** Реакция окисления **20** под действием  $\text{NO}[\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$  ( $\text{OR}_F = \text{OC}(\text{CF}_3)_3$ ) (а). ЭПР-Спектр  $\mathbf{20}^{\cdot+}[\text{Al}(\text{OR}_F)_4]^-$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (273 К) (б) и его электронная структура (в) [60]. Copyright ©2015 Royal Society of Chemistry.

Гадвал описал синтез и характеристики кристаллических катион-радикалов дифосфена **12**  $\{[(\text{NHC})\text{C}(\text{Ph})\text{P}]_2(\text{GaCl}_4)\}$  ( $\text{NHC} = \text{IPr} = \text{C}\{(\text{NDipp})\text{CH}_2\}$  **12a**,  $\text{SIPr} = \text{C}\{(\text{NDipp})\text{CH}_2\}_2$  **12b**,  $\text{Dipp} = 2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) и дикатионов  $\{[(\text{NHC})\text{C}(\text{Ph})\text{P}]_2(\text{GaCl}_4)_2\}$  ( $\text{NHC} = \text{IPr}$ ,  $\text{SIPr}$ ) с  $\pi$ -сопряженным  $\text{C}_2\text{P}_2\text{C}_2$ -каркасом (рис. 16) [61].

К сожалению, в работе [61] электрохимические исследования прекурсоров выполнены некорректно, окисление перепутано с восстановле-

нием, поэтому их невозможно обсуждать. Катион-радикалы получены под действием  $\text{GaCl}_3$  в виде оранжевых кристаллов. Молекулярные структуры катион-радикалов **12a** и **12b** (рис. 16г) и дикатиона демонстрируют сходную трансизогнутую геометрию вдоль связи P–P с двухкоординированными атомами фосфора. Длина связи P1–P2 у **3** (2.107(1) Å) и **4** (2.099(1) Å) больше, чем у **12a** (2.062(1) Å) и **12b** (2.055(1) Å) соответственно. Исследования методом ЭПР подтвердили на-

**Таблица 4.** Константы сверхтонкого взаимодействия и  $g$ -фактор стабильных фосфорных катион-радикалов с доказанной структурой

Катион-радикальная частица	$a$ , Гс	$g$	$T$ , К	Ссылка
$7^{\bullet+}$	42	2.009	298	[58]
$8^{\bullet+}$	44	2.008	298	[58]
$9^{\bullet+}$	99	2.007	298	[57]
$10^{\bullet+}$	44	2.008	298	[59]
$11^{\bullet+}$	101.6	2.0074	273	[60]
$13^{\bullet+}$	239	2.0056	298	[63]
$14a^{\bullet+}$ (Ar = Mes)	236	2.009	273	[64]
$14b^{\bullet+}$ (Ar = Trip)	233	2.008	273	[64]
$15^{\bullet+}$	176	2.009	273	[65]
$16^{\bullet+}$	5.1	2.0098	243	[66]
$17^{\bullet+}$	263 и 224	2.0064	298	[66]
$18^{\bullet+}$	55	2.003	273	[67]
$19^{\bullet+}$	83	2.0072	243	[68]
$20^{\bullet+}$	23.9	1.9008	273	[60]
$21^{\bullet+}$	45	2.0046	123	[72]

личие неспаренного электрона в  $12^{\bullet+}$  ( $g = 2.0061$ ) и  $12b^{\bullet+}$  ( $g = 2.0064$ ). Спектр ЭПР содержит триплет, соответствующий связи с двумя магнитно-эквивалентными ядрами фосфора  $^{31}\text{P}$  (рис. 16б). Величина константы СТВ  $a_{\text{iso}}(^{31}\text{P})$  в **3** (12 Гс) и **4** (20 Гс) меньше, чем у радикалов Бертрана  $7^{\bullet+}$  (42 Гс) [58] и  $10^{\bullet+}$  (44 Гс) [59]. Подтверждено DFT-расчетами, что неспаренные электроны в этих катион-радикалах в значительной степени находятся на экзоциклической  $\pi$ -сопряженной цепи  $\text{C}_2\text{P}_2\text{C}_2$ .

Группы Стефана и Ванга независимо друг от друга получили и описали свойства стабильных триарилфосфиновых катион-радикалов [62–64]. Стефаном получены фрустрированные пары Льюиса (FLPs) из  $\text{Mes}_3\text{P}$  и  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ( $\text{E} = \text{B}, \text{Al}$ ), которые реагируют путем одноэлектронного переноса SET (*single electron transfer*) с образованием радикальных катионных и анионных интермедиатов, в отличие от соответствующих реакций  $t\text{-Bu}_3\text{P}$  и  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , которые протекают по обычному диамагнитному двухэлектронному механизму [62, 63].

Спектр ЭПР X-диапазона растворенных кристаллов продукта  $13^{\bullet+}$  в бромбензоле (рис. 17в) представляет собой дублет [ $g = 2.0056$ ,  $a(\text{P}) = 239$  Гс], указывающий на образование катион-радикала фосфония  $[\text{Mes}_3\text{P}]^{\bullet+}$  состава

$[\text{Mes}_3\text{P}]\{\{\mu\text{-HO}\}[\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2\}$ . Рентгеноструктурные исследования темно-фиолетовых монокристаллов  $13^{\bullet+}$  (рис. 17б) согласуются с предложенной формулой. Анализ растворных и анизотропных твердотельных спектров ЭПР позволил оценить полную спиновую плотность на атоме P как 69.6% (5.2%  $s$ -характер, 64.4%  $p$ -характер) [63].

В группе Ванга получили и охарактеризовали стабильные катион-радикалы триарилфосфинов  $14a^{\bullet+}$  и  $14b^{\bullet+}$  с более стерически загруженными заместителями: Mes = 2,4,6-триметилфенил и Trip = 2,4,6-триизопропилфенил [64]. Первый демонстрирует выпрямленную пирамидальную геометрию, а второй имеет идеально плоскую структуру. Эти радикалы термически стабильны в анаэробных условиях при комнатной температуре.

Темно-красные катион-радикалы получены одноэлектронным окислением фосфинов солями серебра  $\text{AgX}$  ( $\text{X} = \text{SbF}_6^-$ ;  $[\text{Al}(\text{OR}_F)_4]^-$ ,  $\text{OR}_F = \text{OC}(\text{CF}_3)_2$ ;  $[\text{Al}(\text{ORMe})_4]^-$ ,  $\text{ORMe} = \text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Me}$ ) в хлористом метиле с высоким выходом (рис. 18а). В спектрах ЭПР растворов  $14a^{\bullet+}[\text{Al}(\text{OR}_F)_4]^-$  и  $14b^{\bullet+}\text{SbF}_6^-$  (рис. 18б–д) при 273 и 77 К наблюдаются типичные сигналы триарилфосфиновых катион-радикалов. Сигналы ЭПР  $14b^{\bullet+}[\text{Al}(\text{OR}_F)_4]^-$  и  $14b^{\bullet+}[\text{Al}(\text{ORMe})_4]^-$  свидетельствуют об анизотропных гипервзаимдействиях с высоким разрешением в замороженных растворах при 160 К. Соотношения изотропных и анизотропных сверхтонких констант между радикалами и атомами фосфора позволяют предположить, что ~64 и ~5% неспаренных электронов локализованы на  $3p(\text{P})$ - и  $3s(\text{P})$ -орбиталях соответственно в  $14a^{\bullet+}[\text{Al}(\text{OR}_F)_4]^-$  (~77 и ~4% соответственно в  $14b^{\bullet+}\text{SbF}_6^-$ ).

Ванг показал, что наличие в структуре объемных заместителей является причиной значительного уплощения катион-радикалов триарилфосфина, вызываемого стерической загруженностью и донорством электронов алкильных групп. Введение объемной арильной группы приводит к усилению  $3p(\text{P})$ -характера SOMO, и геометрия радикала становится менее пирамидальной [64].

Ванг также синтезировал стабильный тетраарилдифосфиновый катион-радикал и дикатион [65].

ЦВА соединения **15** в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  содержит две хорошо выраженные волны обратимого окисления (рис. 19б), указывающие на то, что катион-радикал  $15^{\bullet+}$  и дикатион  $15^{2+}$  стабильны в этих условиях. При одноэлектронном окислении под действием  $\text{Ag}[\text{Al}(\text{ORMe})_4]$  ( $\text{ORMe} = \text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Me}$ ) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  соединение **15** с высоким выходом превращается в катион-радикал  $15^{\bullet+}$  (рис. 19а, раствор зеленого цвета). Спектры ЭПР (рис. 19в,г)

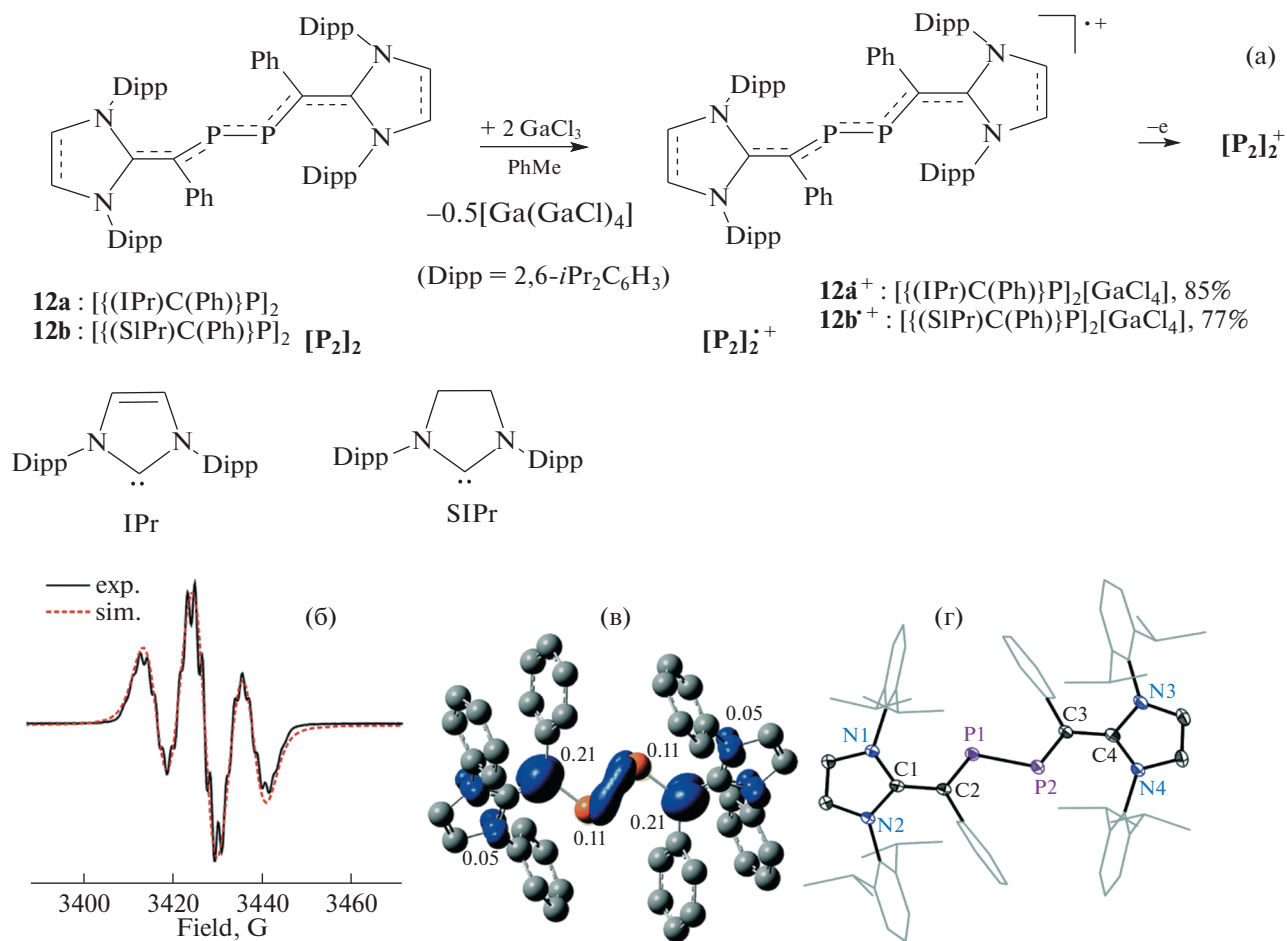


Рис. 16. Синтез дивинилдифосфеновых катион-радикалов  $12a^{\bullet+}$ ,  $12b^{\bullet+}$  и их дикатионов (а). ЭПР-спектр катион-радикала  $12a^{\bullet+}$  (в растворе ТГФ при 298 К) (б), рассчитанные (M06-2X/def2-TZVPP//def2-SVP) спиновые плотности по Малликену (в) и его молекулярная структура (г) [61]. Copyright ©2019 Royal Society of Chemistry.

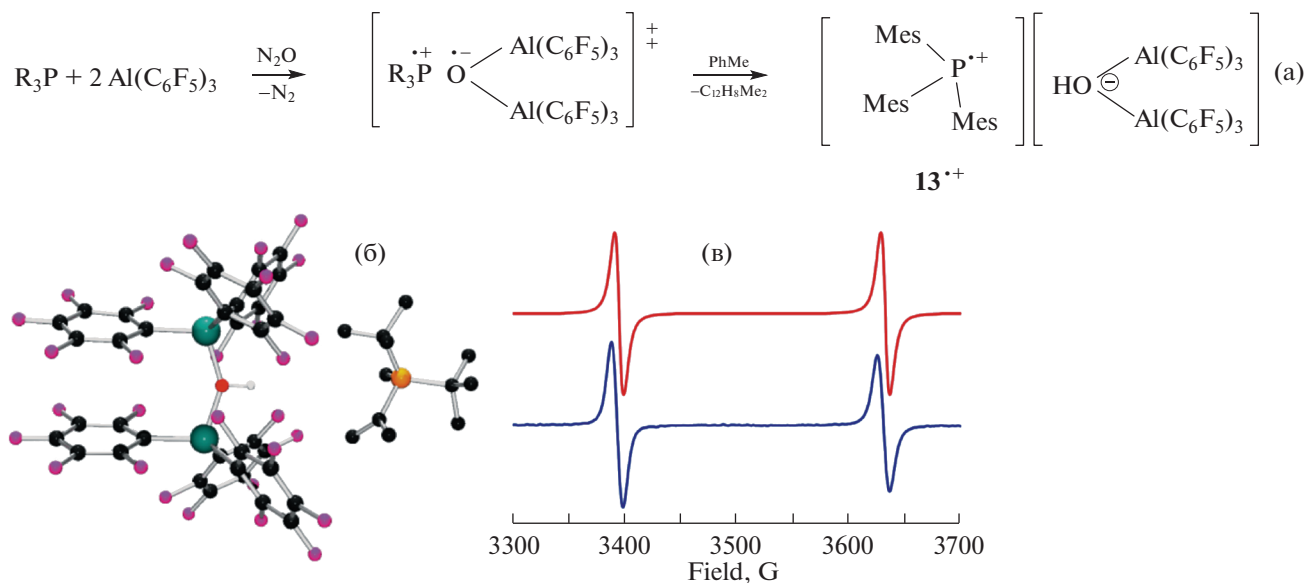
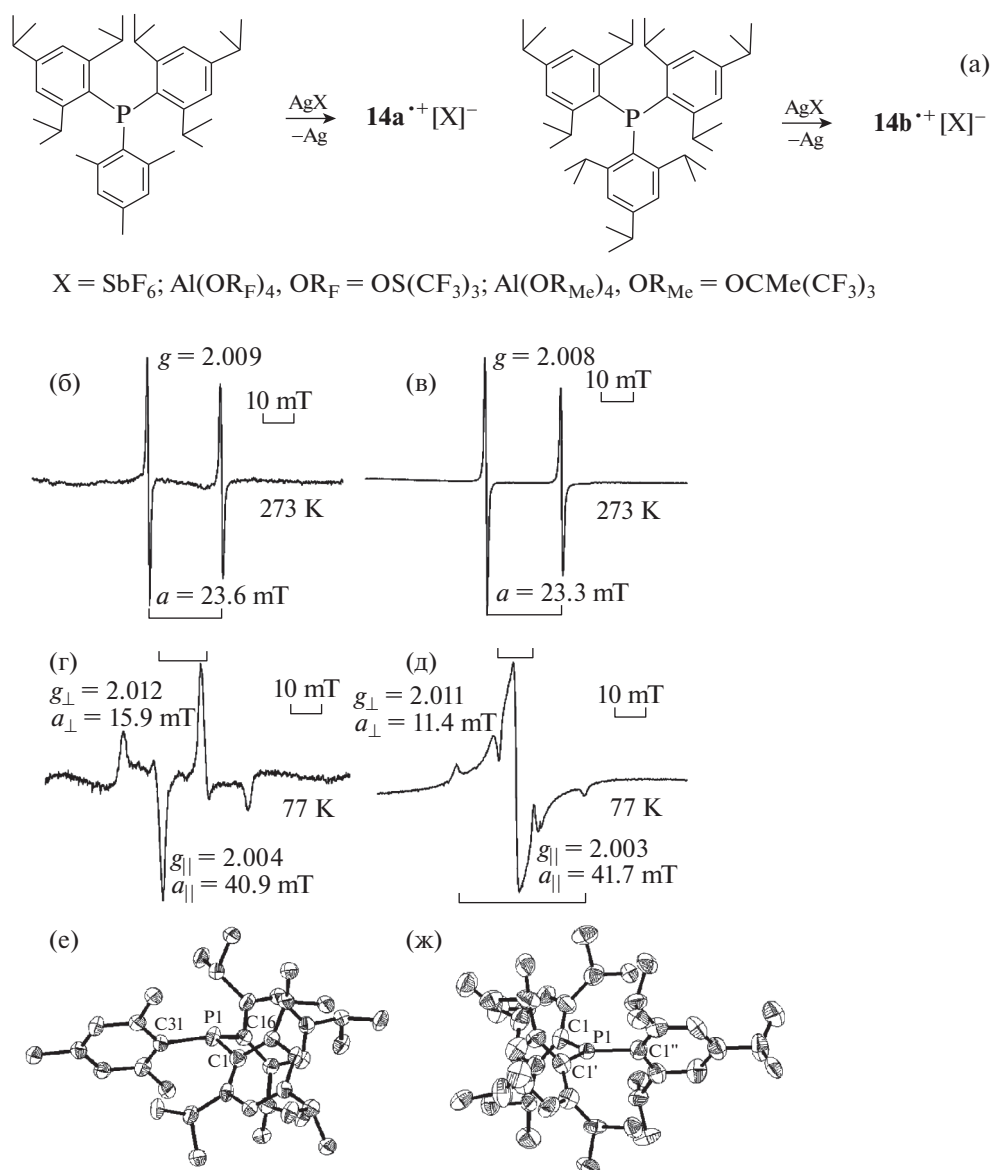


Рис. 17. Синтез  $13^{\bullet+}$  (а), его структура (б), ЭПР-спектр в бромбензоле (экспериментальные данные – синий спектр, расчетные данные – красный спектр;  $g = 2.0056$ ,  $a(P) = 239$  Гс) (в) [63]. Copyright © 2013, American Chemical Society.



**Рис. 18.** Синтез  $14^{\bullet+}a$  и  $14^{\bullet+}b$  (а), ЭПР-спектры (б)–(д) растворов  $14^{\bullet+}a[\text{Al}(\text{OR}_F)_4]^-$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при 273 К (б) и 77 К (г) и  $14^{\bullet+}b\text{SbF}_6^-$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при 273 К (в) и в замороженном  $\text{CH}_3\text{CN}$  при 77 К (д). Структуры  $14^{\bullet+}a[\text{Al}(\text{OR}_F)_4]^-$  (е) и  $14^{\bullet+}b\text{SbF}_6^-$  (ж) [64]. Copyright © 2013, American Chemical Society.

$15^{\bullet+}[\text{Al}(\text{ORMe})_4]^-$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при 273 и 77 К содержат типичные сигналы катион-радикалов тетраарилдифосфина ( $g = 2.009$ ,  $a(^{31}\text{P}) = 17.6 \text{ мТл}$  в растворе,  $g_{\parallel} = 2.004$ ,  $a_{\parallel}(^{31}\text{P}) = 28.7 \text{ мТл}$ ,  $g_{\perp} = 2.014$ ,  $a_{\perp}(^{31}\text{P}) = 14.0 \text{ мТл}$  в замороженном растворе). Величина соотношения изотропных и анизотропных сверхтонких констант между радикалом и атомами фосфора свидетельствует о том, что ~38 и ~4% неспаренных электронов локализовано на  $3p(\text{P})$ - и  $3s(\text{P})$ -орбиталях соответственно каждого атома фосфора в соединении  $15^{\bullet+}$ , что указывает на то, что центры фосфора сохраняют

изогнутость. При двухэлектронном окислении в присутствии  $\text{Ag}^+$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  соединение **15** превращается в дикатион  $15^{2+}$  (рис. 19а, раствор красного цвета). Отмечено, что расстояния P–C и P–P становятся короче, а сумма углов при атоме фосфора увеличивается от нейтрального **15** к катион-радикалу  $15^{\bullet+}$  и дикатиону  $15^{2+}$  [65].

Два фосфорсодержащих четырехчленных циклических катион-радикала циклотетрафосфина ( $16^{\bullet+}$ ) и циклодифосфазана ( $17^{\bullet+}$ ) были выделены и охарактеризованы с помощью УФ-видимой спектроскопии, ЭПР и рентгеноструктурного ана-

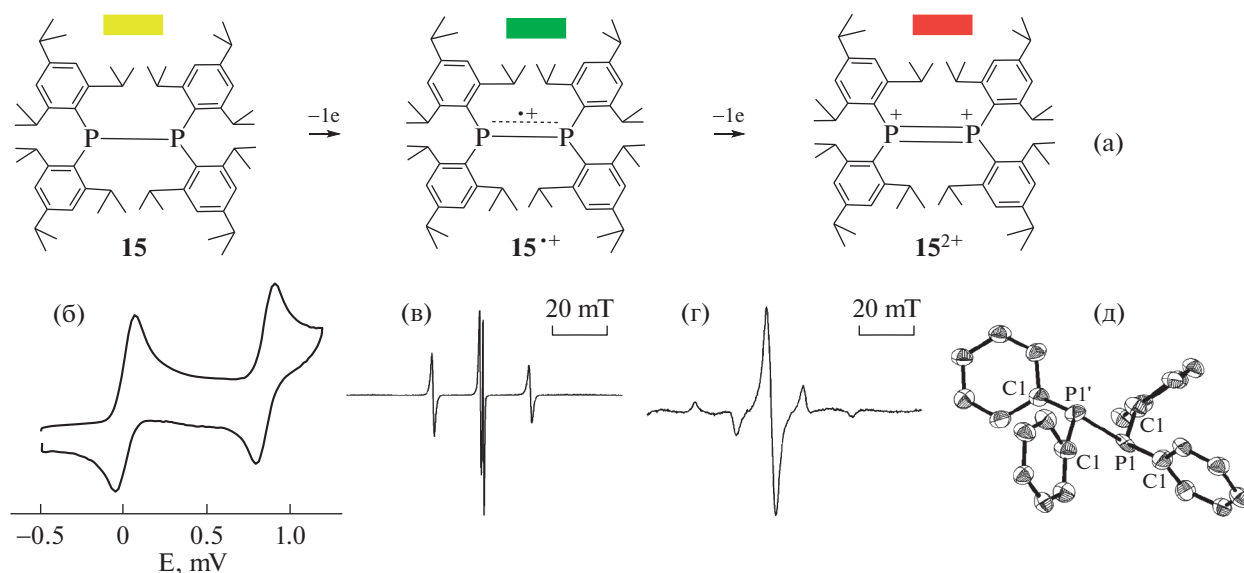


Рис. 19. Синтез катион-радикала и дикатиона соединения **15**, цветная полоса над соединением соответствует цвету раствора (а); ЦВА соединения **15** в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , содержащем 0.1 М  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (б). Спектры ЭПР  $15^{\bullet+}[\text{Al}(\text{ORMe})_4]^-$  в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при 273 (в) и 77 К (г) и структура  $15^{\bullet+}$  (д) [65]. Copyright © 2013, American Chemical Society.

лиза [66]. Обработка прекурсора **16** смесью  $\text{NOSbF}_6$  и  $\text{Li}[\text{Al}(\text{OR}_F)_4]$  ( $\text{OR}_F = \text{OC}(\text{CF}_3)_3$ ) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $-78^\circ\text{C}$  с последующим медленным нагревом до  $-30^\circ\text{C}$ , приводила к образованию катион-радикальной соли  $16^{\bullet+} \cdot [\text{Al}(\text{OR}_F)_4]^-$  интенсивно-фиолетового цвета с умеренным выходом. Катион-радикальная соль  $17^{\bullet+} \cdot \text{SbF}_6^-$  красного цвета получена одноэлектронным окислением **17** реагентом  $\text{NOSbF}_6$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при комнатной температуре (рис. 20).

По сравнению с нейтральными молекулами **16** и **17**, радикал  $16^{\bullet+}$  имеет удлиненные связи P–P и пирамидальную конфигурацию атомов фосфора, в то время как для  $17^{\bullet+}$  наблюдаются укороченные длины связей P–N в циклах и большие углы вокруг центров фосфора.

Спектр ЭПР  $16^{\bullet+}$  (рис. 20в) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , состоящий из 13 линий ( $g = 2.0098$ ), расщеплен четырьмя атомами фосфора ( $a(^{31}\text{P}) = 5.11$  Гс) и четырьмя атомами азота ( $a(^{14}\text{N}) = 4.94$  Гс) [66]. Константа сверхтонкого взаимодействия  $^{31}\text{P}$  значительно ниже наблюдаемой в фосфиниле (63–108 Гс), фосфониле (300–700 Гс) и фосфониумиле (176–800 Гс) [66], что указывает на невысокое значение спиновой плотности у атомов фосфора. Спектр ЭПР  $17^{\bullet+}$  (рис. 20г) представляет собой два почти перекрывающихся дублета ( $g = 2.0064$ ), возникающих в результате взаимодействия с двумя неэквивалентными ядрами  $^{31}\text{P}$  [ $a(^{31}\text{P}) = 263$  и 244 Гс], которые далее расщепляются двумя атомами азота цикла  $\text{P}_2\text{N}_2$  [ $a(^{14}\text{N}) = 5.90$  Гс]. Высокие значения константы связи  $^{31}\text{P}$  указывают на значительное

количество неспаренных электронов, находящихся на атомах фосфора, что резко отличается от  $16^{\bullet+}$ . То есть анализ спектров ЭПР показал, что для  $16^{\bullet+}$  спиновая плотность в основном приходится на экзоциклические атомы азота с очень небольшим вкладом от эндоциклических атомов фосфора, в то время как для  $17^{\bullet+}$  ситуация обратная. Такое обратное распределение спиновой плотности контролируется экзоциклическими заместителями, что подтверждается расчетами DFT [66].

Шульц реализовал идею селективного окисления дипниктадиазан-1,3-диолов с образованием 5  $\pi$ -электрон-содержащих катион-радикалов  $18^{\bullet+}$ , как показано на рис. 21 [67].

Окисление бирадикалоидов **18** типичными окислителями, такими как  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$  или  $\text{Ag}^+$ , происходит легко. Однако выбор аниона по размеру и основности имел решающее значение для образования катион-радикалов. Если анион не имеет достаточного стерического объема и является слишком основным, он просто присоединится к атому фосфора, образуя полярные ковалентные связи. В этой работе был использован более объемный, более стабильный и слабо координирующий анион – тетраakis(пентафторфенил)борат. Реакцию соединения **18** с  $[\text{AgL}_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  (где L = диэтиловый эфир, толуол, *мета*-ксилол) проводили либо в диэтиловом эфире, либо во фторбензоле. Монокристаллы солей типа  $18^{\bullet+}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ , содержащие катион-радикалы  $3\text{P}_2^{\bullet+}$ , удалось выделить и полностью охарактеризовать (рис. 21б) [67].

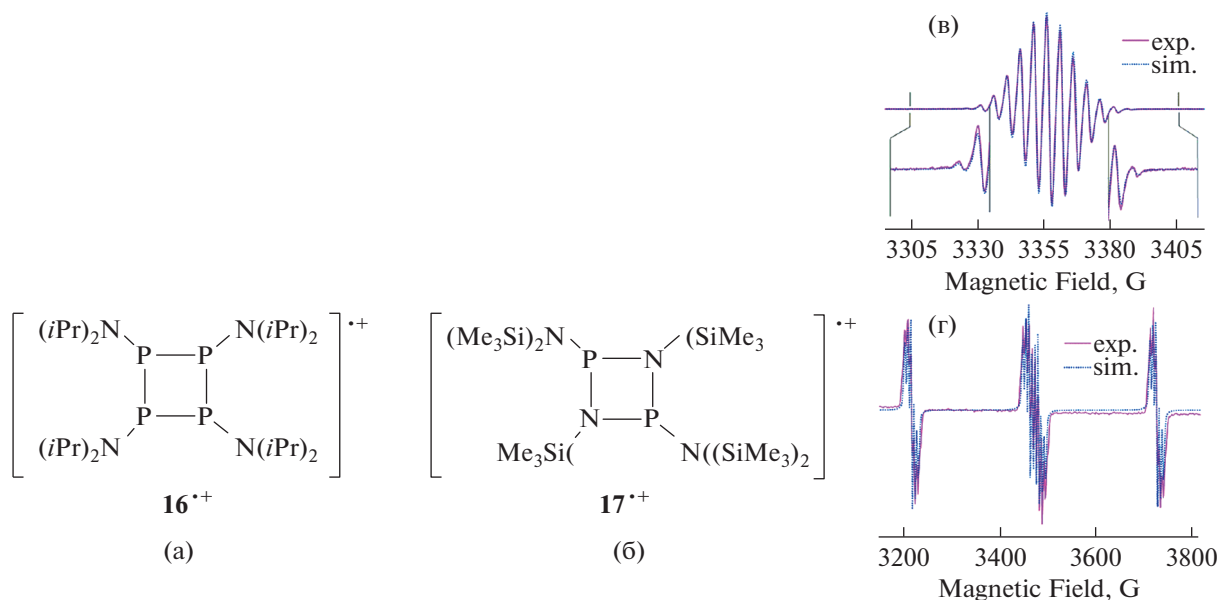


Рис. 20. Катион-радикалы циклотетрафосфина **16** (а) и циклодифосфазана **17** (б). Экспериментальный (розовые сплошные линии) и смоделированный (синие пунктирные линии) спектры ЭПР для растворов в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (в)  $16^{\bullet+}[\text{Al}(\text{OR}_F)_4]^-$  (243 K) и (г)  $17^{\bullet+}\text{SbF}_6^-$  (298 K) [66]. Copyright © 2014, American Chemical Society.

Соль  $18^{\bullet+}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  кристаллизуется из диэтилового эфира в триклинной пространственной группе  $P1$ . Наиболее заметной структурной особенностью является плоский четырехчленный цикл  $\text{N}_2\text{P}_2$  с расстояниями  $\text{P}-\text{N}$  с небольшим количеством двоевязности ( $\Sigma_{\text{cov}}(\text{P}-\text{N}) = 1.82 \text{ \AA}$ ). Спектры ЭПР в X-диапазоне  $18^{\bullet+}$  имеют характерные сигналы для катион-радикалов (рис. 21в,г). Триплет со сверхтонкой структурой от расщепления неспаренного электрона с двумя ядрами  $^{31}\text{P}$  ( $I = 1/2$ ,  $a_{\text{iso}} = 55 \text{ Гс}$ ) наблюдается для  $18\text{P}_2^{\bullet+}$  при  $g_{\text{iso}} = 2.003$ , что указывает на дополни-

тельное СТВ-расщепление от двух ядер  $^{14}\text{N}$  ( $I = 1$ ,  $a_{\text{iso}} = 1.7 \text{ Гс}$ ) (при комнатной температуре). В замороженном растворе при 100 K зарегистрированы спектры ЭПР, имеющие сильно выраженный анизотропный характер (рис. 21г). Константы СТВ  $^{31}\text{P}$  существенно различаются: если  $a_{xx}$  и  $a_{yy}$  не разрешены,  $a_{zz}$  составляет 190 и 170 Гс соответственно. Значения  $g$  находятся в диапазоне, соответствующем типичным неметаллическим радикалам (2.013, 2.003, 1.992). Вклады изотропной и анизотропной сверхтонкой связи позволяют оценить распределение электрона по  $p$ - и  $s$ -орбиталям, которые составляют 0.46 и 0.01e соответственно для каждого ядра P и, таким образом, в сумме составляют 0.94e. То есть исследования ЭПР и расчеты DFT показали, что неспаренный электрон находится в основном на тяжелых атомах P в четырехчленном цикле [67].

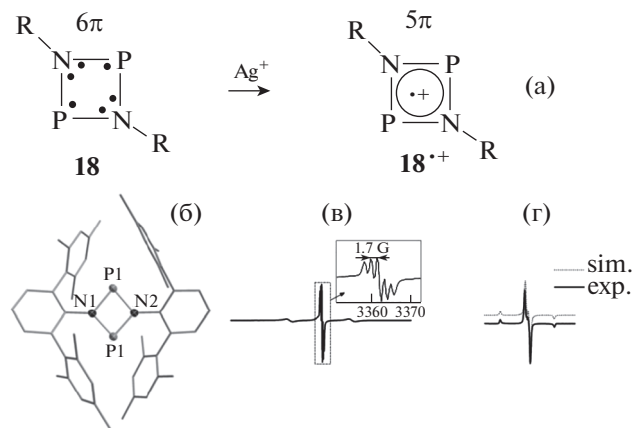


Рис. 21. Синтез  $18^{\bullet+}$  (а), его структура (б), ЭПР-спектр в растворе фторбензола (в) и замороженном растворе (г) [67]. Copyright © Wiley 2015.

Группа Ли синтезировала устойчивые дистонические ионы-радикалы фосфония в кристаллической матрице [68]. Дистонические катион-радикалы представляют собой класс ион-радикалов, которые (формально) образуются в результате ионизации цвиттер-иона или бирадикала и, таким образом, имеют заряд и радикальные позиции на разных атомах в обычном описании валентной связи. Хотя известны примеры катионных парамагнитных комплексов переходных металлов, содержащих неинноцентные лиганды, и некоторые из них включают частично разделенный заряд и спин; родственные виды, основанные на более тяжелых элементах основной груп-



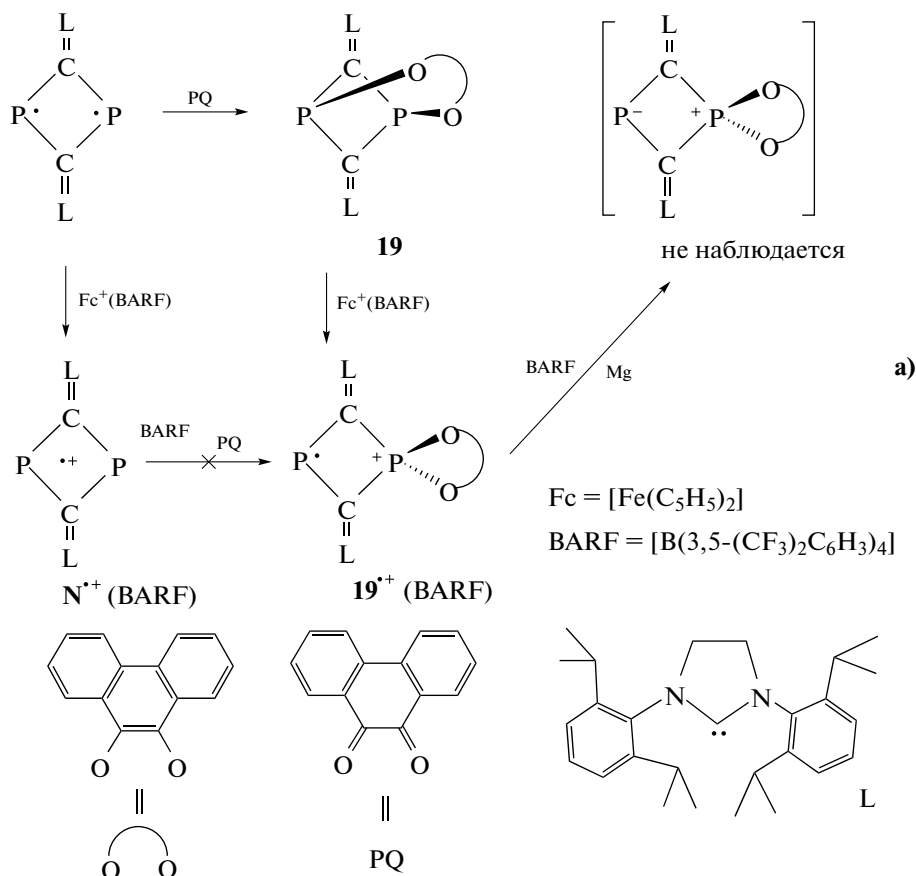


Схема 13. Синтез  $19^{\bullet+}(\text{BARF})$  [68].

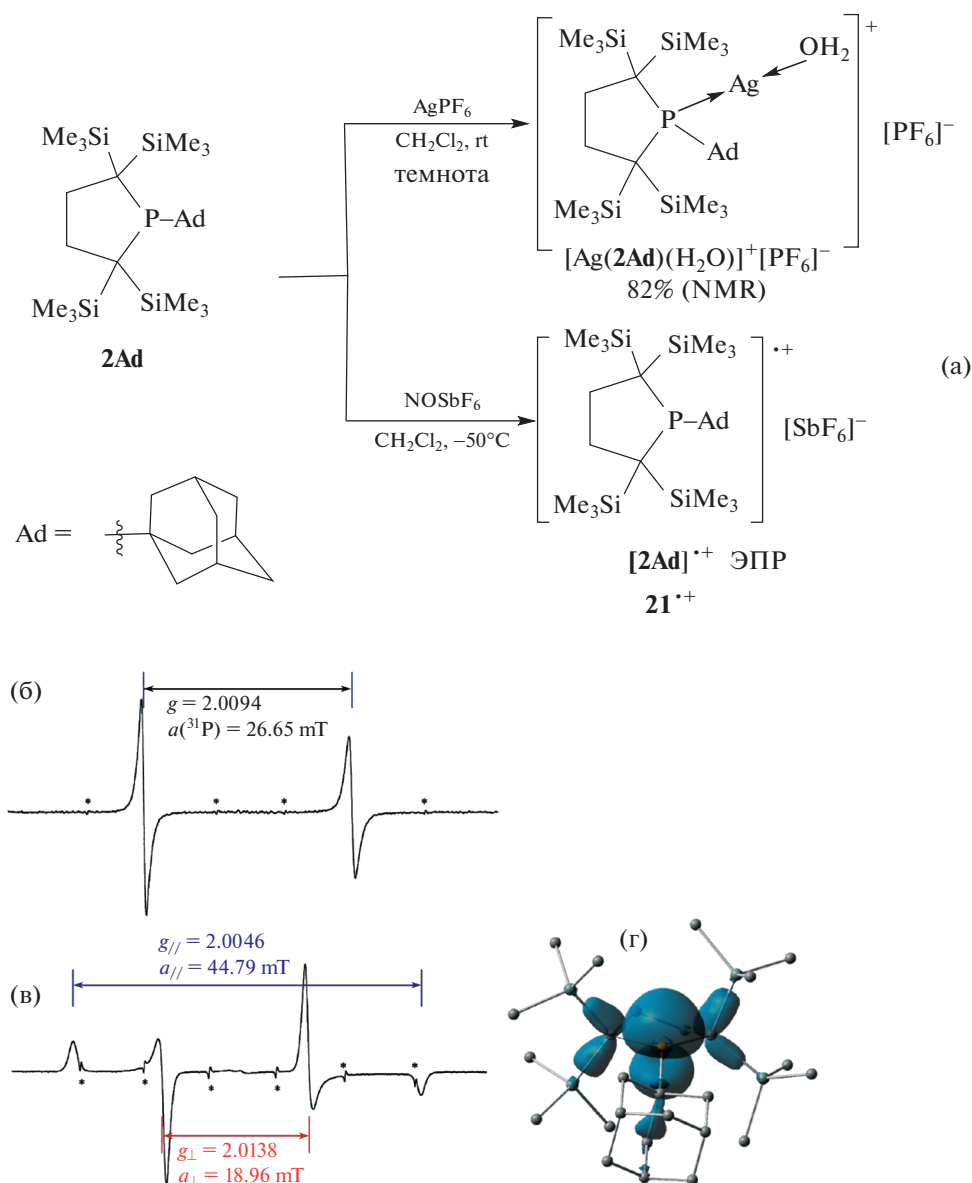
пы, встречаются редко [70, 71]. Кристаллическая соль  $\beta$ -дистонического катион-радикала на основе дикарбондифосфида  $19^{\bullet+}(\text{BARF})$  ( $\text{BARF} = \{\text{B}[3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4\}^-$ ) была получена реакцией одноэлектронной межмолекулярной скелетной перегруппировки [68]. ЦВА **19** показывает необратимое одноэлектронное окисление при  $E_p = +0.16$  В отн.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ . При химическом окислении 0.8 экв.  $\text{Fc}^+(\text{BARF})$  ( $\text{Fc} = [\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ ), который осторожно добавляли небольшими порциями к раствору **19** в диэтиловом эфире, получали желтый раствор, очень чувствительный к воздуху.

При взаимодействии  $19^{\bullet+}$  с (BARF) с выходом 90% выделен  $19^{\bullet+}(\text{BARF})$ , который может храниться в твердом состоянии в инертной атмосфере месяцами без заметного разложения, а в растворе ТГФ или ацетонитриле стабилен более 1 нед. при температуре до  $60^\circ\text{C}$ .

В спектре ЭПР раствора  $19^{\bullet+}(\text{BARF})$  в диэтиловом эфире при комнатной температуре наблюдается дублет, обусловленный большим изотропным сверхтонким взаимодействием  $^{31}\text{P}$  ( $a_{\text{iso}} = 198$  МГц), что указывает на локализацию спиновой плотности в высокой степени на одном из ядер P [68].

Соответствующий спектр ЭПР замороженного раствора в диэтиловом эфире был записан для определения констант анизотропного расщепления. Основные особенности этого спектра, измеренного при 100 К, соответствуют большому сверхтонкому взаимодействию  $^{31}\text{P}$  с малой главной величиной. Моделирование дало основные значения и константы СТВ  $^{31}\text{P}$  для  $19^{\bullet+}(\text{BARF})$  ( $g = [2.0072, 2.0072, 2.0170]$ ,  $A(^{31}\text{P}(2)) = [-82.7, -53.4, 724.1]$  МГц,  $A(^{31}\text{P}(1)) = [-14.1, -17.0, 40.7]$  МГц). Большая часть спиновой плотности локализована на орбитали  $p$ -типа при P(2), тогда как меньшая часть спиновой плотности локализована при P(1). Расчеты DFT согласуются с экспериментальными данными и показывают, что спиновая плотность в  $19^{\bullet+}$  локализована в основном на P(2) (0.79) с небольшим вкладом от P(1) (0.06) [68].

Стабильные катион-радикалы триалкилфосфинов крайне редки. Недавно Ивамото опубликовал данные по синтезу триалкилфосфинов с объемным фосфациклопентановым остовом, исследованию их структурных и редокс-свойств в зависимости от экзоциклических алкильных групп и ЭПР-наблюдения устойчивого триалкилфосфинового катион-радикала (рис. 22) [72].



**Рис. 22.** Синтез  $21^{\bullet+}$  (а), его ЭПР спектр в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $-50^\circ\text{C}$  (б) и  $-150^\circ\text{C}$  (в). Рассчитанная спиновая плотность  $21^{\bullet+}$  (синие и зеленые поверхности указывают на плотности спинов  $\alpha$  и  $\beta$ ) (г) [72]. Copyright © 2020, American Chemical Society.

Среди выбранных алкилфосфинов  $2\text{Ad}$  ( $21$ ), содержащий адамантильную группу, имеет очень большой объем ( $\%V_{\text{bur}}$ ) для триалкилфосфина (62.0) и характеризуется квазиобратимой волной окисления при более низком потенциале ( $-0.12 \text{ V}$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  отн.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ), по данным ЦВА. Реакция  $2\text{Ad}$  с  $\text{AgPF}_6$  дает катионный аквакомплекс серебра  $[\text{Ag}(2\text{Ad})(\text{H}_2\text{O})]^+[\text{PF}_6]^-$ , тогда как реакция с  $\text{NOSbF}_6$  дает стойкий катион-радикал фосфина  $[2\text{Ad}]^{\bullet+}$   $21^{\bullet+}$  [72]. На основании спектров ЭПР и исследований методом DFT показано, что спин и положительный заряд  $[2\text{Ad}]^{\bullet+}$  локализованы на атоме фосфора.

Спектр ЭПР  $[2\text{Ad}]^{\bullet+}$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $-150^\circ\text{C}$  показал анизотропный сигнал с аксиально-симметричным рисунком (рис. 22б). Определены  $g$ -факторы и тензоры СТВ:  $g_{\parallel} = 2.0046$ ,  $a_{\parallel} = 44.8 \text{ мТл}$ ,  $g_{\perp} = 2.0138$ ,  $a_{\perp} = 19.0 \text{ мТл}$ . Следовательно, константы изотропной и анизотропной связи равны  $a_{\text{iso}} = 27.6 \text{ мТл}$  и  $a_{\text{aniso}} = 8.6 \text{ мТл}$  соответственно. На основании сравнения с СТВ атомарного фосфора, 6 и 66% спина локализованы на  $3s(\text{P})$ - и  $3p(\text{P})$ -орбиталях в  $[2\text{Ad}]^{\bullet+}$  соответственно. Спиновая локализация на атоме фосфора в  $[2\text{Ad}]^{\bullet+}$  сравнима с таковой у известных объемных кати-

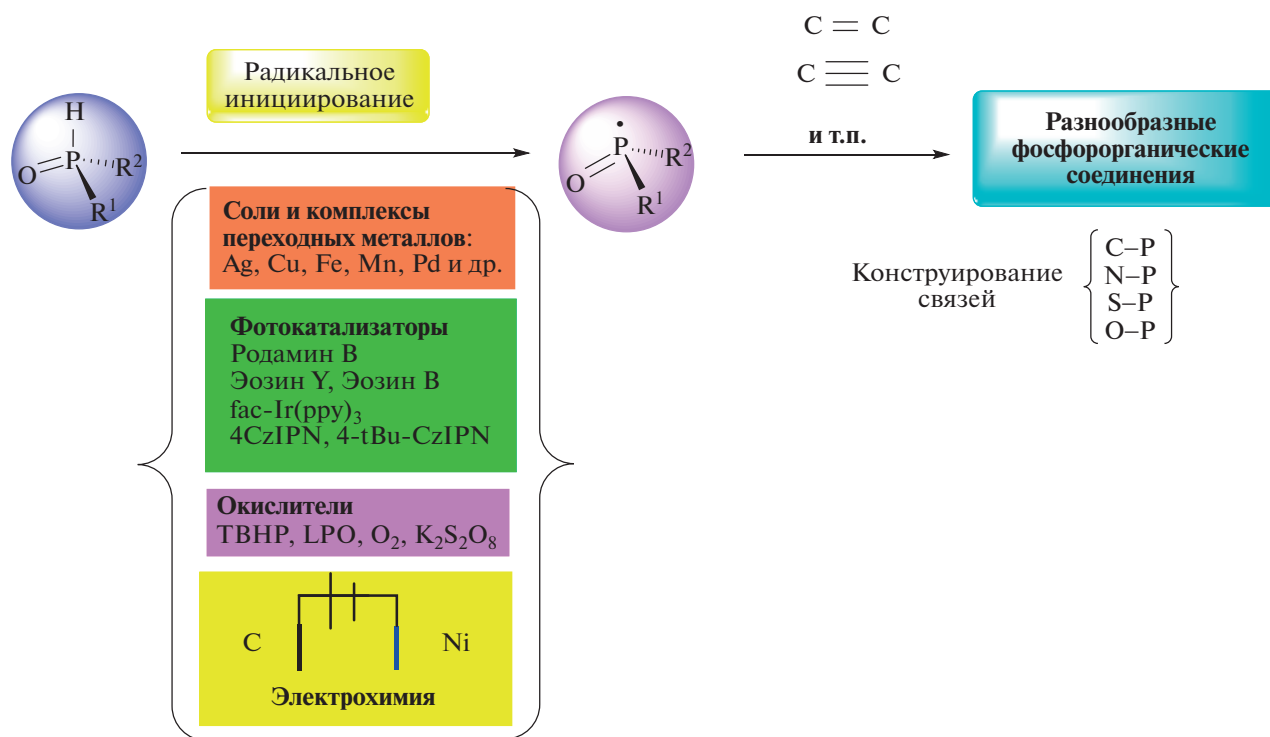


Схема 14. Радикальный путь от соединений-предшественников со связью P–H к фосфорорганическим продуктам.

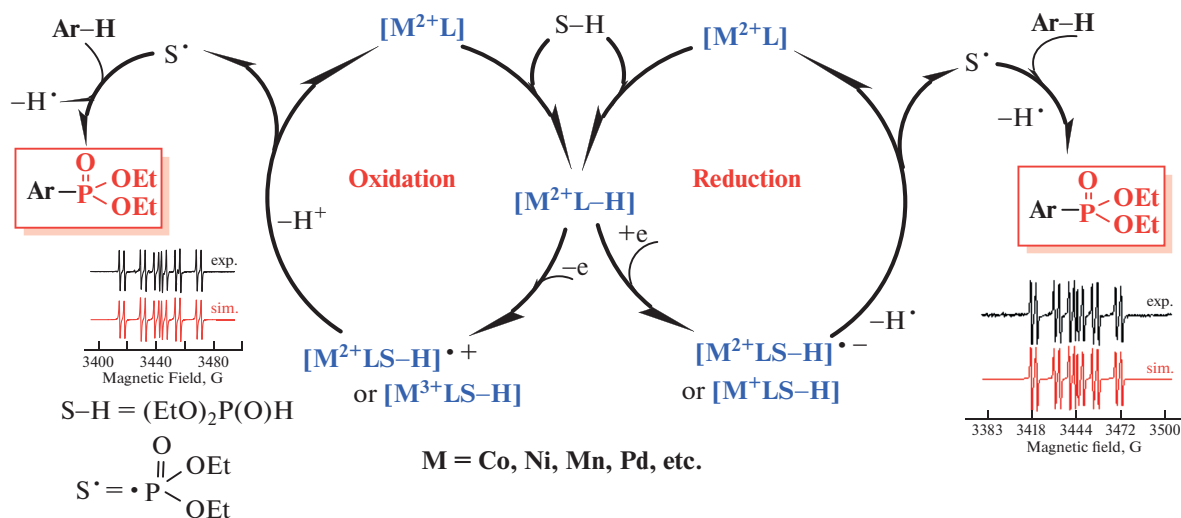


Схема 15. Электрохимическое фосфорилирование C(sp<sup>2</sup>)-H-связи. Два радикальных пути.

он-радикалов триарилфосфина: [Tri<sub>3</sub>P]<sup>•+</sup> (5 и 64%) и [Me<sub>3</sub>P]<sup>•+</sup> (5 и 60%) для 3s(P) и 3p(P) [64].

Исследования в области фосфорорганических радикалов интенсивно развиваются, появляются новые достижения. Далек не всегда эти радикалы являются фосфор-центрированными [73], поэтому они не включены в настоящий обзор.

#### IV. ФОСФОР-ЦЕНТРИРОВАННЫЕ РАДИКАЛЫ В РЕАКЦИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ СВЯЗЕЙ ФОСФОР–УГЛЕРОД

Период после 1968 г. иногда называют “золотым веком” радикальной химии [74], поскольку фундаментальные исследования предыдущих десятилетий проложили путь к их взрывному прак-

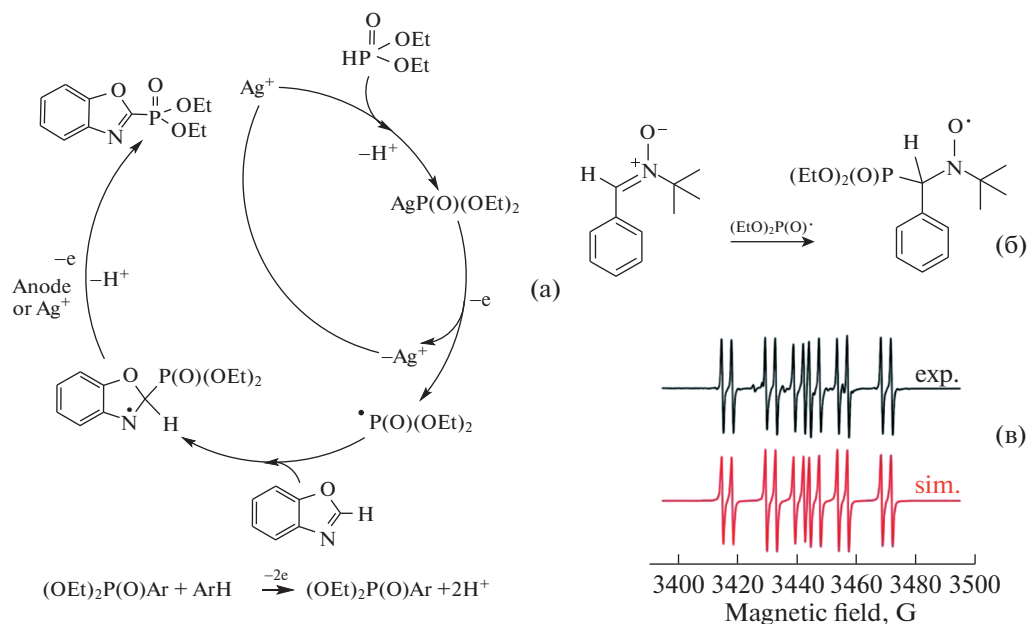


Рис. 23. Электрохимическое радикальное фосфорилирование азола [80]. Copyright ©2018 Royal Society of Chemistry.

тическому применению. Хотя с тех пор в радикальной химии наблюдаются значительные успехи, за последние 10 лет мы стали свидетелями

возрождения интереса к радикалам, что выдвинуло радикалы на передний план исследований в области органической химии. Это было обуслов-

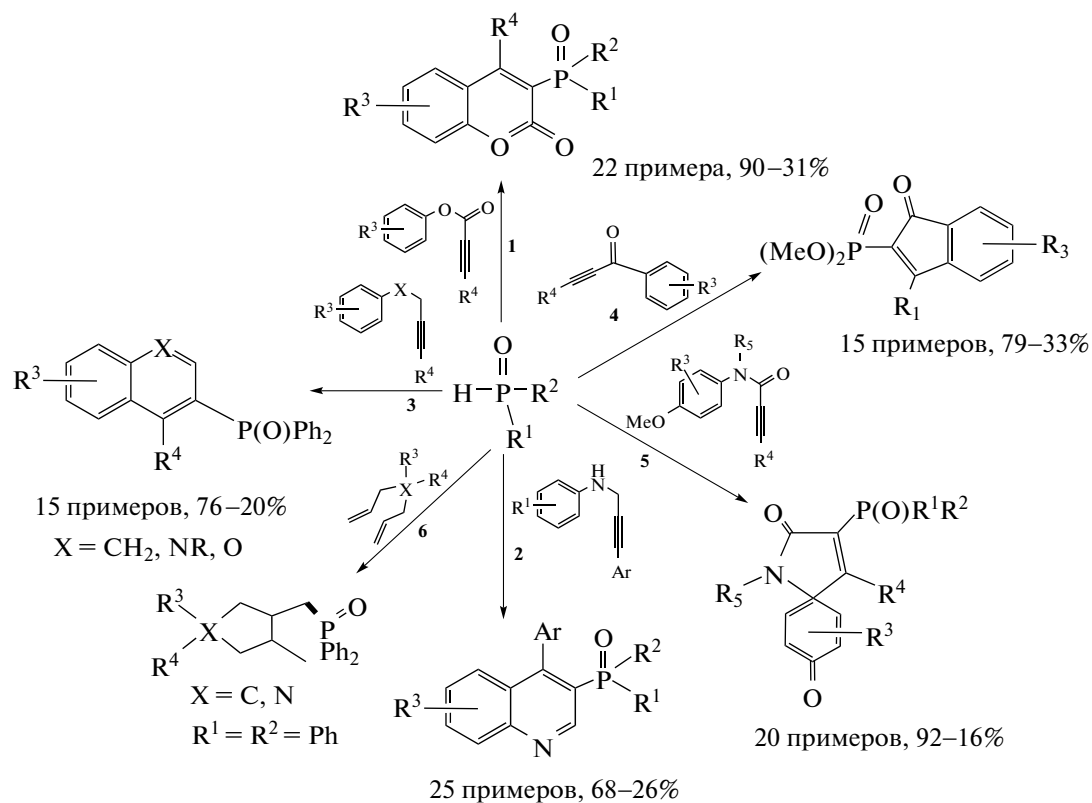


Схема 16. Синтез циклических и гетероциклических фосфорилированных соединений [19].

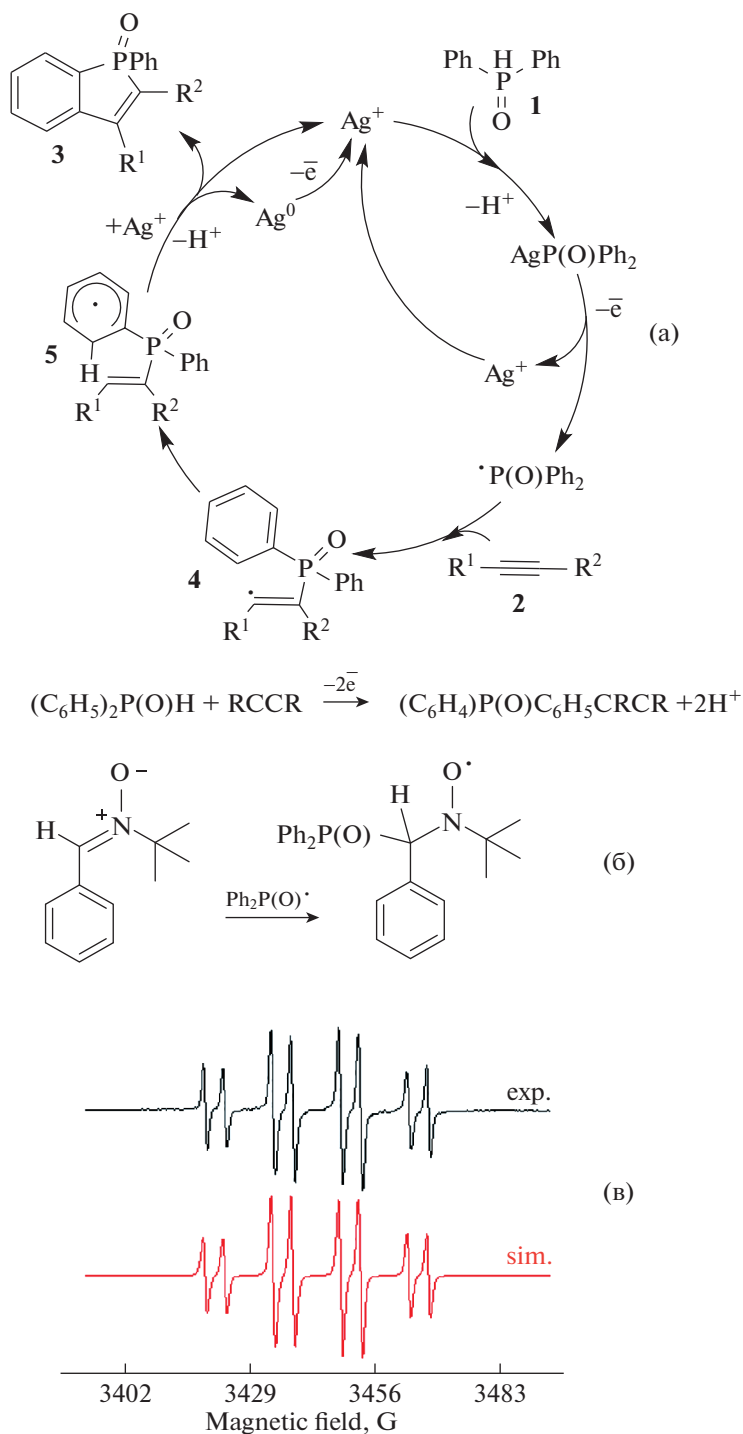


Рис. 24. Электрохимически индуцированная радикальная реакция присоединения/циклизации [78]. Copyright ©2018 Royal Society of Chemistry.

лено достижениями в нашем понимании хемо-, регио- и энантиоселективности радикальных реакций, а также новыми методами генерации радикалов, которые являются надежными и масштабируемыми. Опубликована масса обзоров по реакциям с участием фосфорных радикалов, генерируемых различными методами (фото-, электрохимически, химически под действием окис-

лителей или восстановителей, с участием металлов и без них) [11–19]. Интерес представляют и радикальные реакции, промотированные трехвалентными третичными фосфинами, например, образования связи C–C, C–S или других [15].

Как правило, гомолитический разрыв связей P–H служит основным подходом к образованию P-центрированных радикалов. И многочислен-

ные реакции между Р-центрированными радикалами и ненасыщенными соединениями, включая реакции присоединения, присоединения/дегидрирования и дифункционализации реализуются по схеме 14.

Далеко не во всех работах есть доказательства Р-центрированных радикалов как ключевых интермедиатов, часто они предполагаются или косвенно подтверждаются фактом ингибирования процесса в присутствии ТЕМРО.

В последние годы продемонстрированы новые достижения в области электрохимического С–Н-фосфорилирования, которое может протекать по двум механизмам, включающим образование Р-радикальных или высоковалентных металлоорганических интермедиатов. Хотя в некоторых случаях удалось выделить и описать некоторые ключевые интермедиаты каталитического цикла или зарегистрировать радикальные спиновые аддукты методом ЭПР (схема 15) [75–80], остается еще много вопросов, которые необходимо решить, чтобы понять закономерности этих важных превращений.

Поскольку диалкилфосфиты не окисляются в доступной области потенциалов, то для их активации предложено, например, использовать соли серебра типа  $\text{AgOAc}$ , которые дают легко окисляемый  $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{Ag}$ , элиминирующий при этом фосфорцентрированный радикал [80]. Радикал ловят с помощью спиновой ловушки PBN (PBN = *N*-трет-бутил- $\alpha$ -фенилнитрон) (рис. 23б,в).

Симулирование спектра спин-аддукта позволило получить следующие параметры спин-гамильтониана:  $g = 2.0060$ ,  $a_N = 14.71$  Гс,  $a_P = 24.17$  Гс,  $a_H = 3.36$  Гс. Эти параметры практически полностью совпадают с параметрами аддукта  $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{—PBN}$ , описанного в [81]:  $a_N = 14.65$  Гс,  $a_P = 24.33$  Гс,  $a_H = 3.06$  Гс. Таким образом, можно фосфорилировать разнообразные С–Н-связи, например, в азолах (рис. 23а) [80] и других ароматических и неароматических субстратах [11–19].

Аналогичный подход к активации связи Р–Н в диарилфосфитах был успешно применен для электрохимического получения бензо[*b*]фосфолоксидов СН/РН-сочетанием, опосредованным каталитическими количествами ацетата серебра (рис. 24а) [78].

Радикальный характер процесса подтвержден захватом фосфорцентрированного радикала спиновой ловушкой PBN. Спектр ЭПР PBN-аддукта включает расщепление на ядрах азота и водорода (в  $\alpha$ -положении) и значительное расщепление на ядре с ядерным спином  $I = 1/2$ , являющимся ядром фосфора в  $\beta$ -положении (рис. 24в). Параметры магнитного резонанса были получены в результате моделирования:  $g = 2.0059$ ,  $a_N = 14.5$  Гс,  $a_H = 4.3$  Гс,  $a_P = 14.9$  Гс. Наблюдаемые значения

$g = 2.006$  указывают на образование радикалов, связанных с PBN, а другие магнитнорезонансные параметры характерны для фосфорсодержащих спиновых аддуктов PBN. Эти параметры близки к характерным для фосфинильных радикалов  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{=O})\cdot$  [78].

Некоторые реакции, инициируемые солями металлов, протекающие с участием фосфорцентрированных радикалов в качестве ключевых интермедиатов, приведены на схеме 16. С деталями можно ознакомиться в многочисленных оригинальных статьях, обобщенных в [11–19].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химия фосфорцентрированных радикалов в последнее десятилетие развивалась очень быстрыми темпами. Синтетические приложения Р-центрированных радикалов, включая Р-радикалы и Р-ион-радикалы, для образования связей Р–С и Р–Х расширяются, поскольку развиваются новые более “зеленые”, более атом-экономные и селективные методы генерации, как фото-, так и электрохимические. Большие успехи связаны с синтезом устойчивых во времени катион- и анион-радикалов фосфора, которые были охарактеризованы всеми доступными современными методами исследования, в первую очередь, рентгеноструктурным анализом и ЭПР. Наконец появилась новая информация о структуре и свойствах таких фосфорцентрированных радикалов, что позволит прогнозировать будущие практические приложения этого класса соединений.

## ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа частично выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00017, а раздел I – в рамках государственного задания ФИЦ КАЗНЦ РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen Z.X., Li Y., Huang E.* // Chem. 2021. V. 7. P. 288–332.  
<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.09.024>
2. *Lipshultz J.M., Li G., Radosevich A.T.* // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. № 4. P. 1699–1721.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.0c12816>
3. *Mondal S., Dumur F., Gignes D., Sibi M. P., Bertrand M.P., Nechab M.* // Chem. Rev. 2022. V. 122. P. 5842–5976.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00582>
4. *Staveness D., Bosque I., Stephenson C.R.J.* // Acc. Chem. Res. 2016. V. 49. P. 2295–2306.  
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00270>
5. *Zhang Z., Richrath R.B., Gansäuer A.* // ACS Catalysis. 2019. V. 9. № 4. P. 3208–3212.  
<https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00787>
6. *Tumanskii B., Karni M., Apeloig Y.* Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology, and Materials. Chat-

- gialiloglu C., Studer A. (Eds.) John Wiley & Sons: Chichester, 2012. 2324 p.
7. Rosenthal A., Mallet-Ladeira S., Bouhadir G., Bourissou D. // *Synthesis*. 2018. V. 50. P. 3671–3678. <https://doi.org/10.1055/s-0037-1610151>
  8. Griller D., Ingold K.U. // *Acc. Chem. Res.* 1976. V. 9. № 1. P. 13–19. <https://doi.org/10.1021/ar50097a003>
  9. Hicks R.G. // *Org. Biomol. Chem.* 2006. V. 5. P. 1321–1338. <https://doi.org/10.1039/B617142G>
  10. Ovcharenko V.I., Terent'ev A.O., Tretyakov E.V., Krylov I.B. // *Russ. Chem. Rev.* 2022. V. 91. № 2. RCR5043. <https://doi.org/10.1070/RCR5043>
  11. Luo K., Yang W.-C., Wu L. // *Asian J. Org. Chem.* 2017. V. 6. P. 350–367. <https://doi.org/10.1002/ajoc.201600512>
  12. Pan D., Nie G., Jiang S., Li T., Jin Z. // *Org. Chem. Front.* 2020. V. 7. P. 2349–2371. <https://doi.org/10.1039/d0qo00473a>
  13. Budnikova Yu.H., Gryaznova T.V., Grinenko V.V., Dudkina Y.B., Khrizanforov M.N. // *Pure Appl. Chem.* 2017. V. 89. № 3. P. 311–330. <https://doi.org/10.1515/pac-2016-1001>
  14. Budnikova Yu.H. // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2018. V. 54. P. 269–279. <https://doi.org/10.1007/s10593-018-2261-7>
  15. Pan X.-Q., Zou J.-P., Yi W.-B., Zhang W. // *Tetrahedron*. 2015. V. 71. № 40. P. 7481–7529. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2015.04.117>
  16. Gao Y., Tang G., Zhao Y. // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2017. V. 192. P. 589–596. <https://doi.org/10.1080/10426507.2017.1295965>
  17. Maddigan-Wyatta J., Hooper J.F. // *Adv. Synth. Catal.* 2021. V. 363/P. 924–936. <https://doi.org/10.1002/adsc.202001397>
  18. Budnikova Yu.H., Dudkina Y.B. // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2019. V. 194. № 4–6. P. 415–419. <https://doi.org/10.1080/10426507.2018.1540480>
  19. Budnikova Yu.H. // *Pure Appl. Chem.* 2019. V. 91. № 1. P. 17–31. <https://doi.org/10.1515/pac-2018-0904>
  20. Tan G., Wang X. // *Chin. J. Chem.* 2018. V. 36. P. 573–586. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201700802>
  21. Ильясов А.В., Каргин Ю.М., Левин Я.А., Морозова И.Д., Мельников Б.В., Вафина А.А., Сотникова Н.Н., Галеев В.С. // *Изв. АН СССР. Сер. Хим.* 1971. № 4. С. 770–776.
  22. Matschiner H., Tschach A., Steinert A. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1970. V. 373. № 3. S.237–244. <https://doi.org/10.1002/zaac.19703730306>
  23. Caram J.A., Vasini E.J. // *Electrochim. Acta.* 1994. V. 39. № 16. P. 2395–2400. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)00219-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)00219-3)
  24. Santhanam K.S.V., Bard A.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1968. V. 90. № 5. P. 1118–1122. <https://doi.org/10.1021/ja01007a005>
  25. Savéant J.M., Binh S.K. // *J. Electroanal. Chem.* 1978. V. 88. № 1. P. 27–41. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(78\)80337-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(78)80337-4)
  26. Il'yasov A.V., Kargin Yu.M., Levin Ya.A., Mel'nikov B.V., Galeev V.S. // *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* 1968. V. 17. № 12. P. 2698. <https://doi.org/10.1007/BF00907815>
  27. Mondal M.K., Zhang L., Feng Z., Tang S., Feng R., Zhao Y., Tan G., Ruan H., Wang X. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2019. V. 58. P. 15829–15833. <https://doi.org/10.1002/anie.201910139>
  28. Power P.P. // *Chem. Rev.* 2003. V. 103. P. 789–809. <https://doi.org/10.1021/cr020406p>
  29. Pan X., Wang X., Zhao Y., Sui Y., Wang X. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. № 28. P. 9834–9837. <https://doi.org/10.1021/ja504001x>
  30. Tan G., Li S., Chen S., Sui Y., Zhao Y., Wang X. // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. № 21. P. 6735–6738. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b04081>
  31. Fang Y., Zhang L., Cheng C., Zhao Y., Abe M., Tan G., Wang X. // *Chem. Eur. J.* 2018. V. 24. P. 3156–3160. <https://doi.org/10.1002/chem.201706060>
  32. Sasamori T., Mieda E., Nagahora N., Sato K., Shiomi D., Takui T., Hosoi Y., Furukawa Y., Takagi N., Nagase S., Tokitoh N. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. № 38. P. 12582–12588. <https://doi.org/10.1021/ja064062m>
  33. Asami S.-s., Ishida S., Iwamoto T., Suzuki K., Yamashita M. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2017. V. 56. P. 1658–1662. <https://doi.org/10.1002/anie.201611762>
  34. Schaub T.A., Zolnhofer E.M., Halter D.P., Shubina T.E., Hampel F., Meyer K., Kivala M. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2016. V. 55. № 43. P. 13597–13601. <https://doi.org/10.1002/anie.201605963>
  35. Lee K., Blake A.V., Tanushi A., Mccarthy S.M., Kim D., Loria S.M., Donahue C.M., Spielvogel K.D., Keith J.M., Daly S.R., Radosevich A.T. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2019. V. 58. P. 6993–6998. <https://doi.org/10.1002/anie.201901779>
  36. Robinson T.P., De Rosa D., Aldridge S., Goicoechea J.M. // *Chem. Eur. J.* 2017. V. 23. № 61. P. 15455–15465. <https://doi.org/10.1002/chem.201703119>
  37. Shah S., Burdette S.C., Swavey S., Urbach F.L., Protasiewicz J.D. // *Organometallics*. 1997. V. 16. № 15. P. 3395–3400. <https://doi.org/10.1021/om970025f>
  38. Dutan C., Shah S., Smith R.C., Choua S., Berclaz T., Geoffroy M., Protasiewicz J.D. // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42. № 20. P. 6241–6251. <https://doi.org/10.1021/ic030079j>
  39. Nagahora N., Sasamori T., Hosoi Y., Furukawa Y., Tokitoh N. // *J. Organomet. Chem.* 2008. V. 693. № 4. P. 625–632. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.10.061>
  40. Çetinkaya B., Hudson A., Lappert M.F., Goldwhite H. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1982. P. 609–610. <https://doi.org/10.1039/C239820000609>
  41. Allen T.L., Scheiner A.C., Schaefer H.F. // *J. Phys. Chem.* 1990. V. 94. № 20. P. 7780–7784. <https://doi.org/10.1021/j100383a008>

42. *Binder H., Riegel B., Heckmann G., Moscherosch M., Kaim W., von Schnering H.G., Honle W., Flad H.J., Savin A.* // *Inorg. Chem.* 1996. V. 35. № 7. P. 2119–2126.  
<https://doi.org/10.1021/ic950661a>
43. *Geier J., Harmer J., Grützmacher H.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2004. V. 43. № 31. P. 4093–4097.  
<https://doi.org/10.1002/anie.200460130>
44. *Gara W.B., Roberts B.P.* // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. Part 2.* 1978. № 2. P. 150–154.  
<https://doi.org/10.1039/P29780000150>
45. *Gara W.B., Roberts B.P.* // *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1975. № 23. P. 949–950.  
<https://doi.org/10.1039/C39750000949>
46. *Каргин Ю.М., Никитин Е.В., Романов Г.В., Паракин О.В., Миронов Б.С., Пудовик А.Н.* // *Докл. АН СССР.* 1976. Т. 226. № 5. С. 1101–1104.
47. *Ильясов А.В., Каргин Ю.М., Никитин Е.В., Вафина А.А., Романов Г.В., Мухтаров А.Ш., Паракин О.В., Казакова А.А., Пудовик А.Н.* // *Изв. АН СССР. Сер. Хим.* 1980. № 1. С. 189–191.
48. *Ilyasov A.V., Kargin Yu.M., Nikitin E.V., Vafina A.A., Romanov G.V., Parakin O.V., Kazakova A.A., Pudovik A.N.* // *Phosphorus and Sulfur.* 1980. V. 8. № 3. P. 259–262.  
<https://doi.org/10.1080/03086648008078199>
49. *Schiavon G., Zecchin S., Cogoni G.* // *J. Electroanal. Chem.* 1973. V. 48. № 3. P. 425–431.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(73\)80375-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(73)80375-4)
50. *Каргин Ю.М., Никитин Е.В., Паракин О.В., Романов Г.В., Пудовик А.Н.* // *Докл. АН СССР.* 1978. Т. 242. № 5. С. 1108–1110.
51. *Ohmori H., Nakai S., Masui M.* // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. Part 1.* 1979. № 8. P. 2023–2026.  
<https://doi.org/10.1039/P19790002023>
52. *Matschiner H., Krause L., Krech F.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1970. V. 373. № 1. P. 1–7.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.19703730102>
53. *Каргин Ю.М., Никитин Е.В.* *Ион-радикалы в электродных процессах.* М.: Наука, 1983. с. 115–146.
54. *Каргин Ю.М., Никитин Е.В., Паракин О.В., Романов Г.В., Пудовик А.Н.* // *Докл. АН СССР.* 1978. Т. 241. № 1. С. 131–133.
55. *Никитин Е.В., Ромахин А.С., Паракин О.В., Игнатьев Ю.А., Романов Г.В., Каргин Ю.М., Пудовик А.Н.* // *Докл. АН СССР.* 1981. Т. 258. № 3. С. 678–681.
56. *Томилов А.П., Каргин Ю.М., Черных И.Н.* *Электрохимия органических соединений (элементы IV, V и VI групп периодической системы).* Теодорадзе Г.А. (ред.). М.: Наука, 1986. 295 с.
57. *Back O., Celik M.A., Frenking G., Melaimi M., Donnadiu B., Bertrand G.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. P. 10262–10263.  
<https://doi.org/10.1021/ja1046846>
58. *Back O., Donnadiu B., Parameswaran P., Frenking G., Bertrand G.* // *Nat. Chem.* 2010. № 2. P. 369–373.  
<https://doi.org/10.1038/NCHEM.617>
59. *Kinjo R., Donnadiu B., Bertrand G.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2010. V. 49. P. 5930–5933.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201002889>
60. *Pan X., Wang X., Zhang Z., Wang X.* // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. P. 15099–15102.  
<https://doi.org/10.1039/C5DT00656B>
61. *Sharma M.K., Rottschfer D., Blomeyer S., Neumann B., Stammler H.-G., Van Gastel M., Hinz A., Ghadwal R.S.* // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. P. 10408–10411.  
<https://doi.org/10.1039/C9CC04701H>
62. *Liu L., Cao L.L., Shao Y., Ménard G., Stephan D.W.* // *Chem.* 2017. V. 3. P. 259–267.  
<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.05.022>
63. *Ménard G., Hatnean J.A., Cowley H.J., Lough A.J., Rawson J.M., Stephan D.W.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 6446–6449.  
<https://doi.org/10.1021/ja402964h>
64. *Pan X., Chen X., Li T., Li Y., Wang X.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. № 9. P. 3414–3417.  
<https://doi.org/10.1021/ja4012113>
65. *Pan X., Su Y., Chen X., Zhao Y., Li Y., Zuo J., Wang X.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 5561–5564.  
<https://doi.org/10.1021/ja402492u>
66. *Su Y., Zheng X., Wang X., Zhang X., Sui Y., Wang X.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 6251–6254.  
<https://doi.org/10.1021/ja502675d>
67. *Brückner A., Hinz A., Priebe J.B., Schulz A., Villingner A.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2015. V. 54. P. 7426–7430.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201502054>
68. *Chen X., Liu L.L., Liu S., Grützmacher H., Li Z.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2020. V. 59. P. 23830–23835.  
<https://doi.org/10.1002/anie.202011677>
69. *Geoffroy M., Jouaiti A., Terron G., Cattani-Lorente M.* // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. P. 8241–8245.  
<https://doi.org/10.1021/j100200a008>
70. *Ouari O., Bardelang D.* // *Isr. J. Chem.* 2018. V. 58. P. 343–356.  
<https://doi.org/10.1002/ijch.201700115>
71. *Wakamiya A., Nishinaga T., Komatsu K.* // *Chem. Commun.* 2002. P. 1192–1193.  
<https://doi.org/10.1039/B201958B>
72. *Hirakawa F., Nakagawa H., Honda S., Ishida S., Iwamoto T.* // *J. Org. Chem.* 2020. V. 85. P. 14634–14642.  
<https://doi.org/10.1021/acs.joc.0c01393>
73. *Sharma M.K., Rottschfer D., Neumann B., Stammler H.-G., Danés S., Andrada D.M., van Gastel M., Hinz A., Ghadwal R.S.* // *Chem. Eur. J.* 2021. V. 27. P. 5803–5809.  
<https://doi.org/10.1002/chem.202100213>
74. *Tidwell T.T.* *Triarylmethyl and Related Radicals, in Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds.* John Wiley & Sons Ltd., 2010. pp. 1–31.  
<https://doi.org/10.1002/9780470666975.ch1>
75. *Khrizanforov M.N., Strelakova S.O., Kholin K.V., Khrizanforova V.V., Grinenko V.V., Gryaznova T.V., Budnikova Y.H.* // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 42701–42707.  
<https://doi.org/10.1039/C6RA04480H>
76. *Khrizanforov M.N., Strelakova S.O., Kholin K.V., Khrizanforova V.V., Kadirov M.K., Gryaznova, T.V., Budnikova Y.H.* // *Catal. Today.* 2017. V. 279. P. 133–141.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.06.001>
77. *Khrizanforov M., Strelakova S., Khrizanforova V., Dobrynin A., Kholin K., Gryaznova T., Grinenko V., Gubaidullin A., Kadirov M., Budnikova Yu.* // *Top. Catal.*



2018. V. 61. № 18–19. P. 1949–1956.  
<https://doi.org/10.1007/s11244-018-1014-2>
78. *Khrizanforova V.V., Kholin K.V., Khrizanforov M.N., Kadirov M.K., Budnikova Yu.H.* // *New J. Chem.* 2018. V. 42. P. 930–935.  
<https://doi.org/10.1039/C7NJ03717A>
79. *Gryaznova T.V., Khrizanforov M.N., Strekalova S.O., Budnikova Yu.H., Sinyashin O.G.* // *Phosphorus, Sulfur* *Silicon Relat. Elem.* 2016. V. 191. P. 1658–1659.  
<https://doi.org/10.1080/10426507.2016.1225061>
80. *Yurko E.O., Gryaznova T.V., Kholin K.V., Khrizanforova V.V., Budnikova Yu.H.* // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. P. 190–196.  
<https://doi.org/10.1039/C7DT03650G>
81. *Haire L.D., Krygsman P.H., Janzen E.G., Oehler U.M.* // *J. Org. Chem.* 1988. V. 53. № 19. P. 4535–4542.  
<https://doi.org/10.1021/jo00254a022>

## PHOSPHORUS-CENTERED RADICALS: SYNTHESIS, PROPERTIES AND APPLICATIONS

Yu. H. Budnikova<sup>a,#</sup>

<sup>a</sup>*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Centre, Russian Academy of Sciences, 420088 Kazan, Russian Federation*

<sup>#</sup>*E-mail: olefindirector@gmail.com*

Phosphorus-containing compounds have a huge synthetic potential due to their wide application in pharmaceuticals, biology, agrochemistry, organic synthesis, and materials science. The search for new selective reactions for their preparation requires a deeper understanding of the properties and reactivity of key intermediates, which include phosphorus-centered radicals. Of particular interest are the ways to stabilize such radicals, which have unusual physical properties. This review analyzes and summarizes the main achievements and trends in the generation of both highly reactive phosphorus radicals and their involvement in practically significant synthesis reactions, primarily the formation of phosphorus-carbon bonds, and the pathways for the synthesis of stable radicals, their physicochemical properties, magnetic resonant parameters. Despite the long historical development of research, important achievements in this area have been made over the past decade.

*Keywords:* phosphorus-centered radicals, radical cation, radical anion, electrochemistry, phosphorus-carbon bond, electron paramagnetic resonance